



Universidade de Aveiro
Ano 2009

Departamento de Engenharia de
Cerâmica e do Vidro

**ANA ALEXANDRE DE
OLIVEIRA CASTELA**

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE TAGUCHI NO
DESENVOLVIMENTO DE VIDRADOS CORADOS**



Universidade de Aveiro
Ano 2009

Departamento de Engenharia de
Cerâmica e do Vidro

**ANA ALEXANDRE DE
OLIVEIRA CASTELA**

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE TAGUCHI NO
DESENVOLVIMENTO DE VIDRADOS CORADOS**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Cerâmica e do Vidro, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas (professor auxiliar) e co-orientação do Professor Doutor António Tomás da Silva Fonseca (professor associado) do Departamento de Engenharia de Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

“Diz-me e eu esqueço,
ensine-me e eu recordo,
envolve-me e eu aprendo.”

Benjamim Franklin

O júri

Presidente

Professor Doutor João António Labrincha Baptista
Professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

Doutor Fernando de Almeida Costa Oliveira
Investigador principal do Instituto Nacional de Engenharia,
Tecnologia e Inovação

Professor Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas
Professor auxiliar da Universidade de Aveiro (orientador)

Agradecimentos

Queria agradecer ao Professor Doutor Pedro Mantas, pela disponibilidade e confiança e ao Professor Doutor António Tomás Fonseca pelo incentivo. Ao Professor João Labrincha pelos conselhos.

Queria agradecer à Endeka Ceramics, por me ter facilitado a realização deste trabalho, em especial, à Engenheira Maria José Briosso e à Engenheira Natália Cunha pelo apoio e amizade.

Queria agradecer ao Rui por me fazer acreditar que tudo é possível.

Palavras-chave

Taguchi, matriz ortogonal, factor, nível, planeamento da experiência, razão sinal-ruído, ANOVA, cor.

Resumo

O desenvolvimento de vidrados corados para a indústria cerâmica é, habitualmente, realizado de modo intuitivo com base na experiência dos técnicos, podendo ser necessário realizar muitos ensaios para que se chegue ao resultado esperado. Após a sua produção os vidrados são, frequentemente, sujeitos a correcções.

A aplicação do método de Taguchi ao desenvolvimento de um produto permite a selecção das melhores condições para a sua obtenção, de modo a que este seja insensível a factores de ruído evitando correcções. O objectivo deste trabalho foi obter determinados vidrados corados por selecção dos factores de controlo – pigmentos – e dos níveis – suas quantidades – de modo a obter-se composições robustas, prevenindo posteriores correcções e reduzindo custos.

Para isso foram escolhidos cinco cores padrão a desenvolver nas condições de um determinado cliente e procedeu-se ao planeamento da experiência e ao tratamento de resultados conforme descrito pelo método de Taguchi. Os ensaios realizaram-se com base nas matrizes ortogonais de menor resolução – do tipo L_4 e L_8 –, tendo sido necessários 16 ensaios para duas das cores e 24 para as restantes. A análise das cores obtidas foi realizada com o auxílio de um colorímetro.

Concluiu-se que as matrizes ortogonais permitiram economizar tempo e, consequentemente, custos no desenvolvimento destas cores, pois foi necessário um menor número de ensaios para a obtenção das cores pretendidas, comparando com o método de tentativa-erro utilizado habitualmente. Além disso, a redução de custos também deve ser notada após algumas produções, sendo o reflexo da obtenção de composições robustas.

Keywords

Taguchi, orthogonal array, factor, level, design of experiment, signal-to-noise ratio, ANOVA, colour.

Abstract

The development of coloured glazes produced for tile application is usually based on intuitive methods, where usually it is necessary a lot of trials to obtain the desired colour. Coloured glazes for tile applications are often corrected after their production because they are sensible to several uncontrollable factors.

The purpose of this work was to develop new coloured glazes produced for tile applications by using the Taguchi's method. With this method, the best producing conditions can be achieved by an appropriate selection of the controlled factors - the pigments - and their levels - the quantities of the pigments - to obtain the desired colour and production costs were thus reduced.

Five standard colours were selected under the conditions of the customer. The experience was planned and the results were treated according to the requirements described by Taguchi method. The colour results were analyzed with a colorimeter. The trials were selected by an orthogonal array of smaller resolution - L_4 and L_8 type - . For two of the colours, it was necessary 16 trials and, for the other ones, it was necessary 24 trials.

Using this Taguchi's method, the number of trials was substantially reduced when compared with the usual try-and-error method where it is usual to do several of aleatory trials to obtain the desired colour. In this way the costs of production are reduced. After some productions of this colour glaze costs reductions should be expected due to the fact that the combination that was found is less sensitive to some uncontrollable factors, so, in the future, the necessary corrections will be less and the costs will be smaller.

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	<i>O método de Taguchi</i>	2
1.2	<i>A cor</i>	16
2.	PLANEAMENTO DAS EXPERIÊNCIAS.....	21
3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	23
4.	RESULTADOS.....	27
4.1	<i>Cor 14B</i>	27
4.2	<i>Cor 14C</i>	33
4.3	<i>Cor 11B</i>	37
4.4	<i>Cor 18B</i>	42
4.5	<i>Cor 17B</i>	48
5.	DISCUSSÃO	55
6.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	59
	BIBLIOGRAFIA	61
	ANEXOS	65
	Tabela F para um intervalo de confiança de 95%	67

LISTA DE TABELAS

<u>Tabela 1</u> – Matriz de um factorial completo com sete factores.	8
<u>Tabela 2</u> – Selecção de arranjos ortogonais consoante o número de factores e níveis.	9
<u>Tabela 3</u> – Matriz ortogonal do tipo L_8 obtida para sete factores com dois níveis.....	10
<u>Tabela 4</u> – Tabela de interacções para matrizes ortogonais do tipo L_8 com sete factores.....	11
<u>Tabela 5</u> – Matriz ortogonal do tipo L_8 com quatro factores e respectivas interacções.....	12
<u>Tabela 6</u> – Tabela ANOVA e respectivas expressões.....	15
<u>Tabela 7</u> – Cores do espectro visível e respectivos comprimentos de onda.....	17
<u>Tabela 8</u> – Corantes utilizados e seus componentes químicos.....	23
<u>Tabela 9</u> – Ensaio realizados para selecção dos factores de controlo e dos níveis para obtenção da cor 14B.....	28
<u>Tabela 10</u> – Factores de controlo – corantes – e níveis – quantidades de corante em grama para 100 g de vidro opaco, para a obtenção da cor 14B.....	29
<u>Tabela 11</u> – Ensaio realizados para obtenção da cor 14B e resultados obtidos.	29
<u>Tabela 12</u> – Ordenação das médias dos valores de S/N calculadas com base nos valores da tabela 11 referentes à cor 14B.	30
<u>Tabela 13</u> – Resultados da ANOVA com base nos valores de S/N apresentados na tabela 11 referentes à cor 14B.....	32
<u>Tabela 14</u> – Ensaio realizados para selecção dos factores de controlo e dos níveis para obtenção da cor 14C.....	33
<u>Tabela 15</u> – Ensaio realizados para selecção dos factores de controlo e dos níveis para obtenção da cor 14C.....	34
<u>Tabela 16</u> – Factores de controlo – corantes – e níveis – quantidades de corante em grama para 100 g de vidro transparente, para obtenção da cor 14C.....	34
<u>Tabela 17</u> – Ensaio realizados para obtenção da cor 14C e resultados obtidos.....	35

<u>Tabela 18</u> – Ordenação das médias dos valores de S/N calculadas com base nos valores da tabela 17 referentes à cor 14C.....	36
<u>Tabela 19</u> – Resultados da ANOVA com base nos valores de S/N apresentados na tabela 17 referentes à cor 14C.	37
<u>Tabela 20</u> – Ensaios realizados para selecção dos factores de controlo e dos níveis para obtenção da cor 11B.....	38
<u>Tabela 21</u> – Ensaios realizados para selecção dos factores de controlo e dos níveis para obtenção da cor 11B.....	38
<u>Tabela 22</u> – Factores de controlo – corantes – e níveis – quantidades de corante em grama para 100 g de vidro opaco, para a obtenção da cor 11B.....	39
<u>Tabela 23</u> – Ensaios realizados para obtenção da cor 11B e resultados obtidos.....	39
<u>Tabela 24</u> – Ordenação das médias dos valores de ΔE calculadas com base nos valores da tabela 23 referentes à cor 11B.....	40
<u>Tabela 25</u> – Resultados da ANOVA com base nos valores de S/N apresentados na tabela 23 referentes à cor 11B.....	42
<u>Tabela 26</u> – Factores de controlo – corantes – e níveis – quantidades de corante em grama para 25 g de vidro opaco e 75 g de vidro transparente, para a obtenção da cor 18B.....	43
<u>Tabela 27</u> – Ensaios realizados para obtenção da cor 18B e resultados obtidos.....	43
<u>Tabela 28</u> – Factores de controlo – corantes – e níveis – quantidades de corante em grama para 25 g de vidro opaco e 75 g de vidro transparente, para a obtenção da cor 18B.....	43
<u>Tabela 29</u> – Ensaios realizados para obtenção da cor 18B e resultados obtidos.....	44
<u>Tabela 30</u> – Ordenação das médias dos valores de S/N calculadas com base nos valores da tabela 29 referentes à cor 18B.....	44
<u>Tabela 31</u> – Resultados da ANOVA com base nos resultados apresentados na tabela 29 referentes à cor 18B.....	45
<u>Tabela 32</u> – Ensaios realizados para obtenção da cor 18B e resultados obtidos.....	46
<u>Tabela 33</u> – Ordenação das médias dos valores de S/N calculadas com base nos valores da tabela 32 referentes à cor 18B.....	47
<u>Tabela 34</u> – Resultados da ANOVA com base nos valores de S/N apresentados na tabela 32 referentes à cor 18B.....	48

<u>Tabela 35</u> – Ensaios realizados para selecção dos factores de controlo e dos níveis para obtenção da cor 17B.....	49
<u>Tabela 36</u> – Factores de controlo – corantes – e níveis – quantidades de corante em grama para 100 g de vidro opaco, para a obtenção da cor 17B.....	50
<u>Tabela 37</u> – Ensaios realizados para obtenção da cor 17B e resultados obtidos.....	50
<u>Tabela 38</u> – Factores de controlo – corantes – e níveis – quantidades de corante em grama para 100 g de vidro opaco, para a obtenção da cor 17B.....	50
<u>Tabela 39</u> – Ensaios realizados para obtenção da cor 17B e resultados obtidos.....	51
<u>Tabela 40</u> – Ordenação das médias dos valores de S/N calculadas com base nos valores da tabela 39 referentes à cor 17B.....	51
<u>Tabela 41</u> – Resultados da ANOVA com base nos valores de S/N apresentados na tabela 39 referentes à cor 17B.....	53

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura 1</u> – Geinichi Taguchi.....	2
<u>Figura 2</u> – Representação da função perda L.....	4
<u>Figura 3</u> – Intervalo de tolerância de um produto sem valor alvo definido.....	4
<u>Figura 4</u> – Esquema representativo da influência dos factores controláveis e de ruído no resultado de um ensaio para obtenção de um produto.....	7
<u>Figura 5</u> – Gráficos lineares para arranjos ortogonais do tipo L_8 com sete factores.....	11
<u>Figura 6</u> – Fonte de luz, objecto e observador.....	16
<u>Figura 7</u> – Esquema do sistema de cores CIELAB.....	19
<u>Figura 8</u> – Diagrama de cromaticidade.....	20
<u>Figura 9</u> – Esquema representativo das cores pretendidas.....	23
<u>Figura 10</u> – Gráfico representativo da influência dos factores nas razões S/N calculadas para os ensaios efectuados para a obtenção da cor 14B.....	31
<u>Figura 11</u> – Gráfico representativo da influência dos factores nas razões S/N calculadas para os ensaios efectuados para a obtenção da cor 14C.....	36
<u>Figura 12</u> – Gráfico representativo da influência dos factores nas razões S/N calculadas para os ensaios efectuados para a obtenção da cor 11B.....	41
<u>Figura 13</u> – Gráfico representativo da influência dos factores nas razões S/N calculadas para os ensaios efectuados para a obtenção da cor 18B de acordo com uma matriz ortogonal do tipo L_4	45
<u>Figura 14</u> – Gráfico representativo da influência dos factores nas razões S/N calculadas para os ensaios efectuados para a obtenção da cor 18B de acordo com uma matriz ortogonal do tipo L_8	47
<u>Figura 15</u> – Gráfico representativo da influência dos factores nas razões S/N calculadas para os ensaios efectuados para a obtenção da cor 17B.....	52

LISTA DE SÍMBOLOS

L – função perda
k – coeficiente de proporcionalidade da função perda
LSL – limite inferior de qualidade
USL – limite superior de qualidade
m – valor alvo
 L_{LB} – função perda considerando a menor diferença melhor
 L_{HB} – função perda considerando a maior diferença melhor
y – valor observado
N – número de factores
 L_i – número de níveis para o factor i
 L_n – matrizes ortogonais com n ensaios
S/N – razão sinal ruído
 S/N_{LB} – razão sinal ruído considerando a menor diferença melhor
 S/N_{HB} – razão sinal ruído considerando a maior diferença melhor
 S/N_{NB} – razão sinal ruído considerando um valor nominal
DOE – planeamento de experiências
ANOVA – análise de variância
MS – variância entre grupos e dentro de grupos
BS – entre grupos
WS – dentro de grupos
 ΔE – diferença de cor
 ΔL^* – diferença entre claro e escuro
 Δa^* – diferença entre vermelho e verde
 Δb^* – diferença entre amarelo e azul
CIELAB – International Commission on Illumination

1 INTRODUÇÃO

O sector cerâmico divide-se em cerâmica estrutural e de acabamentos, cerâmica utilitária, cerâmica refractária e cerâmica técnica. Cada sector apresenta características específicas e, por isso, o modo de tratamento das matérias-primas e os processos a que são sujeitas para as transformar em produtos diferem de subsector para subsector [1].

Este trabalho trata do desenvolvimento de vidrados corados para o sector da cerâmica de acabamentos, mais propriamente para aplicação em revestimento de bicozedura. Utilizou-se o método de Taguchi, método que visa a optimização de processos ao menor custo possível. O seu interesse surgiu do facto das actuais composições de vidrados corados serem constantemente sujeitas a correcções, pois são sensíveis a variações diversas, tais como, desvios nas matérias-primas que constituem a base desses vidrados, variações no ciclo de cozedura, na atmosfera do forno, no suporte cerâmico, desvios entre os lotes dos corantes utilizados, entre outras de menor relevância. Tais correcções representam custos para o produtor e prejudicam o consumidor que tem, por exemplo, de se sujeitar a atrasos nas entregas pondo em causa a programação da sua produção.

O método habitualmente utilizado no desenvolvimento de vidrados corados é um método de tentativa e erro, que consiste em efectuar ensaios de modo intuitivo com base na experiência do técnico. Podem ser necessários muitos ensaios para que se chegue ao resultado esperado. Por norma, são realizados 3 ou 4 ensaios, analisam-se os resultados e, tendo em conta esses resultados, procede-se a novos ensaios. Este processo é repetido sucessivamente até à obtenção de resultados válidos.

O objectivo do trabalho foi obter vidrados corados com cores semelhantes à de padrões pré-definidos, através da optimização do doseamento de corantes por meio do método de Taguchi. Deste modo, pretendeu-se diminuir os custos associados à produção desses vidrados, reflexo da redução das quantidades necessárias de cada corante para a produção pretendida, do número de ensaios a efectuar e da necessidade de correcções após produção.

Foi realizada uma revisão bibliográfica, a fim de se obter informação sobre estudos elaborados sobre o método de Taguchi, verificou-se que este método tem vindo a ser aplicado na optimização de produtos em diversas áreas, com êxito. No entanto, as mesmas pesquisas e conversas com pessoas do meio, permitem dizer que não há conhecimento da aplicação do método de Taguchi ao desenvolvimento de vidrados corados.

1.1 O MÉTODO DE TAGUCHI

O aumento das exigências por parte de consumidores, cada vez mais informados, o aumento da concorrência e a pressão para a obtenção de lucros, obrigam os produtores a focalizarem-se na melhoria da qualidade dos seus produtos e na redução de custos. Deste modo, é objectivo de qualquer empresa obter um produto que satisfaça o cliente, produto esse conseguido ao mais baixo custo possível. Para isso são reunidos esforços que vão desde o planeamento do produto, passando pelo seu *design* e produção apostando nas novas tecnologias e materiais mais adequados, a fim de chegar ao cliente com as características que este deseja.



O japonês Genichi Taguchi (figura 1), engenheiro e especialista em estatística, reviu o conceito de qualidade e desenvolveu uma nova metodologia usando a estatística na melhoria da qualidade.

Figura 1-Genichi Taguchi (1924 -).

Segundo Taguchi, a qualidade de um produto depende das suas características, da sua adaptação às necessidades do cliente e, também, dos custos associados, não só à produção, mas também a possíveis reparações, a um curto tempo de vida do produto e a possíveis defeitos. Todos estes custos representam perdas na qualidade do produto e, consequentemente, perdas para o consumidor.

Taguchi defende que um produto é tanto melhor quanto menor for a perda que esse produto represente para a sociedade [2]. A maioria dos produtores considera que um

produto está conforme se as suas características se enquadram num determinado intervalo especificado; no entanto, dentro desse intervalo há variações nas características do produto. Dois produtos podem ser considerados conformes se as suas características se situarem dentro do intervalo, mas um pode estar mais próximo das características pretendidas do que outro dependendo da zona do intervalo onde se situem. Para contrariar esta tendência, Taguchi utilizou o conceito da função perda. O centro do intervalo representa as características ideais, ou seja, as características do valor alvo. Deste modo, a qualidade do produto é avaliada pela sua aproximação ao valor considerado ideal.

O afastamento entre as características do produto obtidas e o valor alvo traduz-se numa perda expressa matematicamente pela função perda (1.1):

$$L = k(y-m)^2, \quad \text{com } k = A_0/\Delta_0^2 \quad (1.1)$$

em que L representa o custo da perda, y o valor observado para as características do produto, m o valor alvo para as mesmas características e k uma constante de proporcionalidade que depende do limite máximo de tolerância (Δ_0) e da perda associada a esse valor (A_0). A função perda (1.1) é representada graficamente conforme a figura 2, em que a perda varia em função das características do produto. No eixo das abcissas estão representados: m , que é o valor alvo, LSL, o limite inferior de qualidade e USL, o limite superior de qualidade. No eixo das ordenadas está representada a perda L . Na figura 3 apresenta-se o intervalo de qualidade de um produto sem se ter em conta um determinado valor alvo. Neste caso estariam conformes todos os produtos com características situadas entre LSL e USL.

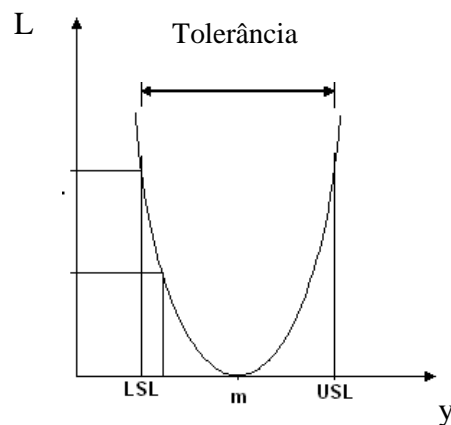


Figura 2 – Representação da perda L em função da diferença entre as características do produto obtidas, y , e o valor alvo m . LSL é o limite inferior de qualidade e USL o limite superior de qualidade [2].

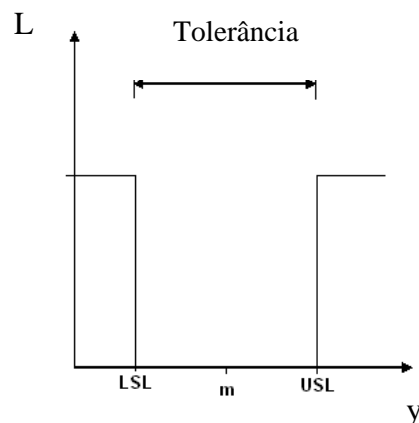


Figura 3 – Intervalo de tolerância de um produto sem valor alvo definido. No eixo das abscissas situam-se m que é o valor alvo, LSL o limite inferior de qualidade e USL o limite superior de qualidade [2].

Para além de haver situações em que o alvo é um determinado valor, também há situações em que o pretendido é a obtenção do mais alto valor possível e outras em que o alvo é o mais baixo valor possível. Por exemplo, para a obtenção de uma cor de acordo com um padrão, pretende-se que a diferença entre as cores seja mínima. Se, por outro lado, se pretende analisar a eficiência de um determinado processo, então

pretende-se que o resultado seja o maior possível. As funções respectivas expressam-se segundo 1.2 e 1.3:

$$L_{LB} = ky^2 \quad (\text{menor diferença melhor}) \quad (1.2)$$

$$L_{HB} = k\left(\frac{1}{y^2}\right) \quad (\text{maior diferença melhor}) \quad (1.3)$$

em que L representa o custo da perda, y o valor observado para as características do produto e k uma constante de proporcionalidade [2,3,4].

A qualidade de um produto não depende, portanto, do facto do valor das suas características se situar dentro de um intervalo previamente especificado, mas sim de se fixar no valor alvo.

As perdas de qualidade de um produto são, muitas vezes, verificadas após a venda. Todas as alterações ao produto, realizadas depois do produto acabado, incrementam o custo. Para uma melhor eficácia, a qualidade do produto deve ser obtida na fase de planeamento, escolhendo-se os melhores processos e materiais. Nesta fase têm de ser tomadas decisões no que diz respeito aos parâmetros que afectam o produto ou processo. O esforço para se obter melhor qualidade é feito antes da produção, durante o planeamento. Este é um tipo de controlo de qualidade fora de linha (*off-line*).

O controlo de qualidade *off-line* divide-se em três fases. A primeira, designada de *System Design*, consiste no desenvolvimento de novos conceitos, ideias e métodos, que permitam melhorar ou obter novos produtos com as funções e características adequadas e com o menor custo possível. Para tal, numa segunda fase denominada *Parameter Design*, são seleccionados os parâmetros a controlar, de modo a tornar o produto menos sensível a efeitos de variações, minimizando a perda de qualidade. É uma fase de planeamento que se foca na melhoria da qualidade e na redução de custos. É a fase mais importante, pois dela depende a necessidade de posteriores ajustamentos, que, por sua vez, aumentam o custo do produto. É essencial, portanto, que o técnico conheça muito

bem o produto e o processo a ser desenvolvido, assim como os componentes e matérias-primas envolvidos.

A última fase, designada de *Tolerance Design*, depende da eficácia da fase anterior. É a fase em que se estuda o efeito de cada factor na qualidade do produto e a necessidade de ajustamentos estabelecendo intervalos de tolerância.

Se o controlo *off-line* falhar ou ocorrerem variações devidas a variabilidades em materiais ou componentes, avarias ou falhas de máquinas ou devido a erros humanos, recorre-se a um controlo de qualidade na linha (*on-line*). Nesta fase é necessário fazer um diagnóstico do processo para que se proceda ao seu controlo. Este tipo de controlo envolve maiores custos [2,3,4].

As características de um produto são influenciadas por factores. Estes variam entre níveis, cuidadosamente seleccionados de modo a que o seu controlo conduza a uma melhoria da qualidade do produto. Os factores podem ser de controlo e de ruído. Os factores de controlo são aqueles cuja escolha depende do produtor/técnicos. Os factores de ruído, alheios ao produtor, são factores incontroláveis que afectam as características dos produtos. Estes podem ser de vários tipos dependendo das suas origens. Por exemplo, variações causadas por condições ambientais, como a temperatura ambiente, a humidade, possíveis contaminações, a altitude, as condições de utilização do produto, entre outros, são devidas a ruído externo. Se as variações ocorrerem por uma variação no produto devido, por exemplo às matérias-primas, a variações dimensionais, a variações nas máquinas ou de operação, são devidas a ruído interno. As diferenças que podem existir entre produtos supostamente iguais, fabricados com as mesmas especificações, e, portanto, relacionadas com o desgaste de ferramentas, corrosão, aumento de impurezas, entre outros, são devidas a ruído variável.

As características do produto dependem dos factores controláveis; no entanto, os factores de ruído causam-lhes perturbações. Os factores controláveis devem ser optimizados de tal forma que o resultado obtido seja robusto, ou seja, insensível ao factor de ruído. A figura 4 esquematiza a influência dos factores nas respostas.

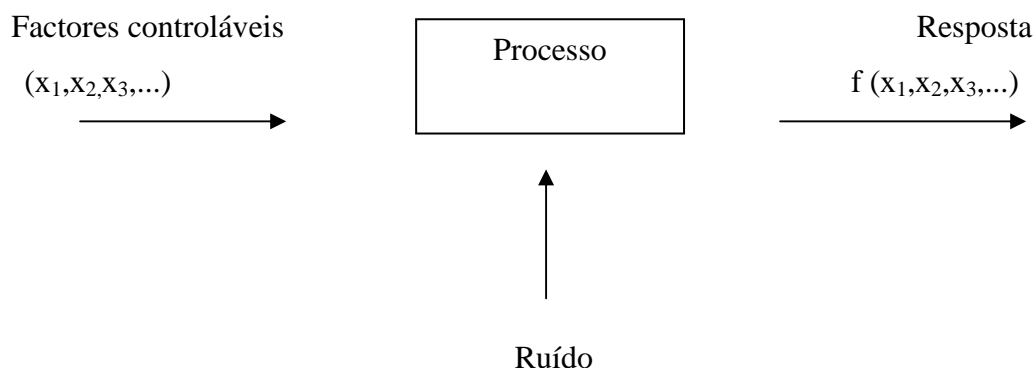


Figura 4 – Esquema representativo da influência dos factores controláveis e de ruído no resultado de um ensaio para obtenção de um produto [4].

A robustez dum produto depende da adequada escolha dos factores e respectivos níveis. As combinações entre os factores podem ser feitas variando um factor de cada vez, enquanto os restantes permanecem constantes; podem ser feitas através de um factorial completo e podem ser feitas através de um factorial fraccionado, utilizando uma matriz ortogonal.

O planeamento factorial completo estuda o efeito de todas as combinações possíveis entre os níveis dos vários factores considerados, estudando o efeito de todos os parâmetros individualmente. O número de ensaios depende do número de factores e do número de níveis escolhidos para cada factor. No mesmo planeamento, pode haver factores com número de níveis diferentes. Se N é o número de factores e L_i o número de níveis do factor i , o número de combinações, ou seja, de ensaios, é de $L_1 \times L_2 \times \dots \times L_N$, ou L_i^N se todos os factores tiverem o mesmo número de níveis. Por exemplo, para sete factores variando cada um deles entre dois níveis são possíveis 2^7 combinações, isto é, 128 combinações possíveis, distribuindo-se conforme a tabela 1.

Com este método todas as combinações possíveis são experimentadas. Implica, no entanto, um elevado número de ensaios e, consequentemente, um dispêndio de tempo e de dinheiro excessivo. A partir de um certo número de factores, a aplicação deste método torna-se mesmo impraticável.

Tabela 1 – Matriz de um factorial completo com sete factores, A, B, C, D, E, F, e G, cada um com dois níveis, 1 e 2. No total serão 128 combinações possíveis [5].

Combinações possíveis	A	B	C	D	E	F	G
1	2	1	2	1	2	2	1
2	2	2	2	2	1	2	2
3	2	2	2	1	2	2	1
4	1	1	1	2	1	2	2
	
	
125	2	2	2	2	2	2	1
126	1	1	1	2	2	1	2
127	2	2	2	1	2	1	1
128	2	1	2	1	2	2	2

Numa matriz ortogonal só são estudadas parte das combinações possíveis, combinações essas que correspondem a uma fracção do planeamento factorial completo. Nestas matrizes cada factor experimenta os diferentes níveis o mesmo número de vezes. O número de graus de liberdade é igual ao número de ensaios menos uma unidade. Cada grau de liberdade representa o estado entre dois níveis, ou seja, a comparação entre dois níveis. Por exemplo, num factor com dois níveis é feita uma comparação entre os níveis, pelo que se tem um grau de liberdade, e num factor com três níveis ter-se-á dois graus de liberdade. Uma experiência com oito ensaios tem sete graus de liberdade. Uma matriz ortogonal permite a obtenção de informação com um menor número de ensaios comparativamente a um factorial completo. Pela análise dos resultados das combinações obtidas determina-se quais os factores que conduzem à melhor resposta, ou seja, aquela que mais se aproxima das características pretendidas.

Taguchi propôs várias matrizes ortogonais normalizadas adaptadas a diversas situações, entre as quais variam o número de linhas e de colunas, isto é, o número de factores e de ensaios. As matrizes são do tipo L_n , onde n é o número de ensaios. A selecção da matriz ortogonal para um determinado caso depende do número de factores e de interacções entre eles e do número de níveis para cada factor, sendo a resolução máxima uma matriz

de factorial completo. A escolha de uma matriz de maior ou menor resolução implica um maior ou menor número de ensaios, respectivamente. Obviamente, quanto maior for o número de ensaios, maiores serão os custos associados ao desenvolvimento de um dado produto. A tabela 2 apresenta as matrizes possíveis consoante o número de factores e níveis seleccionados para cada factor. Por exemplo, para a realização de uma experiência para a qual foram seleccionados entre quatro a sete factores com dois níveis cada, a matriz ortogonal de resolução mínima é uma matriz do tipo L_8 , realizando-se oito ensaios. Na tabela 3 está representada uma matriz ortogonal do tipo L_8 .

Tabela 2 – Selecção de matrizes ortogonais consoante o número de factores e níveis escolhidos [3].

<i>Arranjos ortogonais</i>	<i>Nº de ensaios</i>	<i>N.º máximo de factores de controlo</i>	<i>Nº máximo de colunas por respectivo nível</i>			
			<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
L_4	4	3	3	0	0	0
L_8	8	7	7	0	0	0
L_9	9	4	0	4	0	0
L_{12}	12	11	11	0	0	0
L_{16}	16	15	15	0	0	0
L_{16}	16	5	0	0	5	0
L_{18}	18	8	1	7	0	0
L_{25}	25	6	0	0	0	6
L_{27}	27	13	0	13	0	0
L_{32}	32	31	31	0	0	0
L_{32}	32	10	1	0	9	0
L_{36}	36	23	11	12	0	0
L_{36}	36	16	3	12	0	0
L_{50}	50	12	1	0	0	11
L_{54}	54	26	1	25	0	0
L_{64}	64	63	63	0	0	0
L_{64}	64	21	0	0	21	0
L_{81}	81	40	0	40	0	0

Tabela 3 – Matriz ortogonal do tipo L_8 para sete factores, A, B, C, D, F e G com dois níveis, 1 e 2 [5].

<i>Ensaíos</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>
<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>
<i>3</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>2</i>
<i>4</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1</i>
<i>5</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>
<i>6</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>
<i>7</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>1</i>
<i>8</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2</i>

Nem sempre existem interacções entre factores que possam afectar o resultado, a não ser nos casos em que o efeito de um factor se repercute no efeito de outro factor. Nos casos em que as interacções entre os factores sejam quantificáveis e afectem o resultado, as colunas correspondentes aos factores são substituídas por interacções a fim de se estudar o efeito das mesmas na resposta. Ao seleccionar a matriz, as interacções são tratadas como factores. A relação entre as colunas dos factores e das interacções depende do desenho da matriz ortogonal e está pré-estabelecida por tabelas triangulares e gráficos lineares. A figura 5 e a tabela 4 são usadas para encontrar as colunas de interacções entre factores numa matriz ortogonal do tipo L_8 com sete factores/ interacções.

Para estudar a interacção entre dois factores é necessário introduzi-la numa das colunas da matriz. Essa coluna obtém-se cruzando as colunas dos factores em causa. Se os níveis desses factores for o mesmo atribui-se o nível 1 à interacção se, pelo contrário, os níveis forem diferentes, atribui-se o nível 2. Existem gráficos e tabelas onde esta informação é exposta. A figura 5 e a tabela 4 aplicam-se a matrizes do tipo L_8 . Os esquemas (1) e (2) da figura são representações diferentes mas têm a mesma interpretação. Os nódulos correspondem às colunas dos factores e as linhas que os unem correspondem à coluna da interacção entre esses factores. Por exemplo, na coluna 3 tem-se a interacção entre as colunas 1 e 2, na coluna 5 tem-se a interacção entre as colunas 1 e 4 e na coluna 6 as interacções entre as colunas 2 e 4, tendo em conta

esquema (1), ou entre as colunas 1 e 7, tendo em conta o esquema (2) da figura 5. Na coluna 7, tal como nas colunas 1, 2 e 4, não se estudam interações.

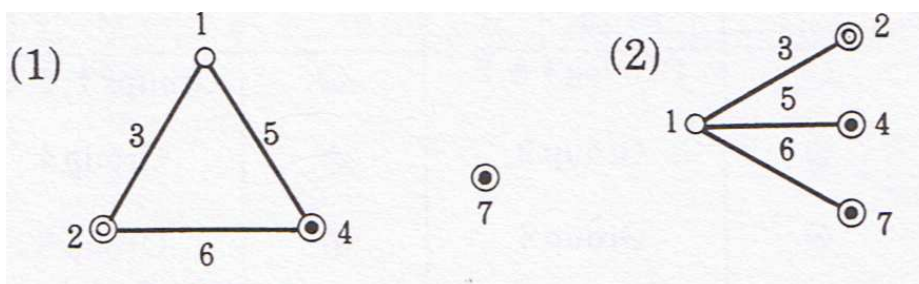


Figura 5 – Gráficos lineares (1) e (2), ambos para matrizes ortogonais do tipo L_8 com sete factores/ interações. Pelo esquema (1) a coluna 6 diz respeito à interação das colunas 2 e 4; pelo esquema (2) a mesma coluna corresponde à interação entre as colunas 1 e 7. Os nódulos correspondem às colunas dos factores. As linhas que os unem correspondem à coluna da interação entre esses factores. Os símbolos \circ , \odot e \odot correspondem, respectivamente, aos grupos 1, 2 e 3. Grupo 1 – coluna 1; grupo 2 – colunas 2 e 3; grupo 3 – colunas 4, 5, 6 e 7 [2,6].

Da interpretação da tabela triangular (tabela 4) surge a mesma informação. Os números entre parêntesis e os números a negrito correspondem aos factores. A intercepção entre ambos indica a coluna de interação.

Tabela 4 – Tabela de interações para matrizes ortogonais do tipo L_8 com sete factores. Os números entre parêntesis e os números a negrito correspondem aos factores. A intercepção entre ambos indica a coluna de interação [2].

1	2	3	4	5	6	7
(1)	3	2	5	4	7	6
	(2)	1	6	7	4	5
		(3)	7	6	5	4
			(4)	1	2	3
				(5)	3	2
					(6)	7
						(7)

A tabela 5 é um exemplo de uma matriz ortogonal do tipo L_8 onde são contempladas as interações AXB, AXC e BXC.

Tabela 5 – Matriz ortogonal do tipo L_8 com quatro factores, A, B, C e D, e respectivas interações [2].

<i>Ensaíos</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A×B</i>	<i>C</i>	<i>A×C</i>	<i>B×C</i>	<i>D</i>
<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>
<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>
<i>3</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>2</i>
<i>4</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1</i>
<i>5</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>
<i>6</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>
<i>7</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>1</i>
<i>8</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2</i>

O efeito dos factores é estudado com base no desvio dos resultados em relação a um determinado valor alvo, valor esse que se refere às características pretendidas para o produto ou processo em questão. Deste modo, Taguchi introduziu o conceito de razão sinal/ruído (*signal-to-noise ratio*, *S/N ratio*), recomendando as expressões matemáticas 1.4, 1.5, 1.6, conforme cada caso. A expressão 1.4, S/N_{LB} (*lower-is-better*), deve ser usada quando o valor alvo é o menor possível; a expressão 1.5, S/N_{HB} (*higher-is-better*) deve ser usada quando um produto é tanto melhor quanto mais elevado for o valor obtido; por último, a expressão 1.6, S/N_{NB} (*nominal-is-best*), deve ser usada quando existe um valor alvo predefinido e o valor observado deve tender para esse mesmo valor:

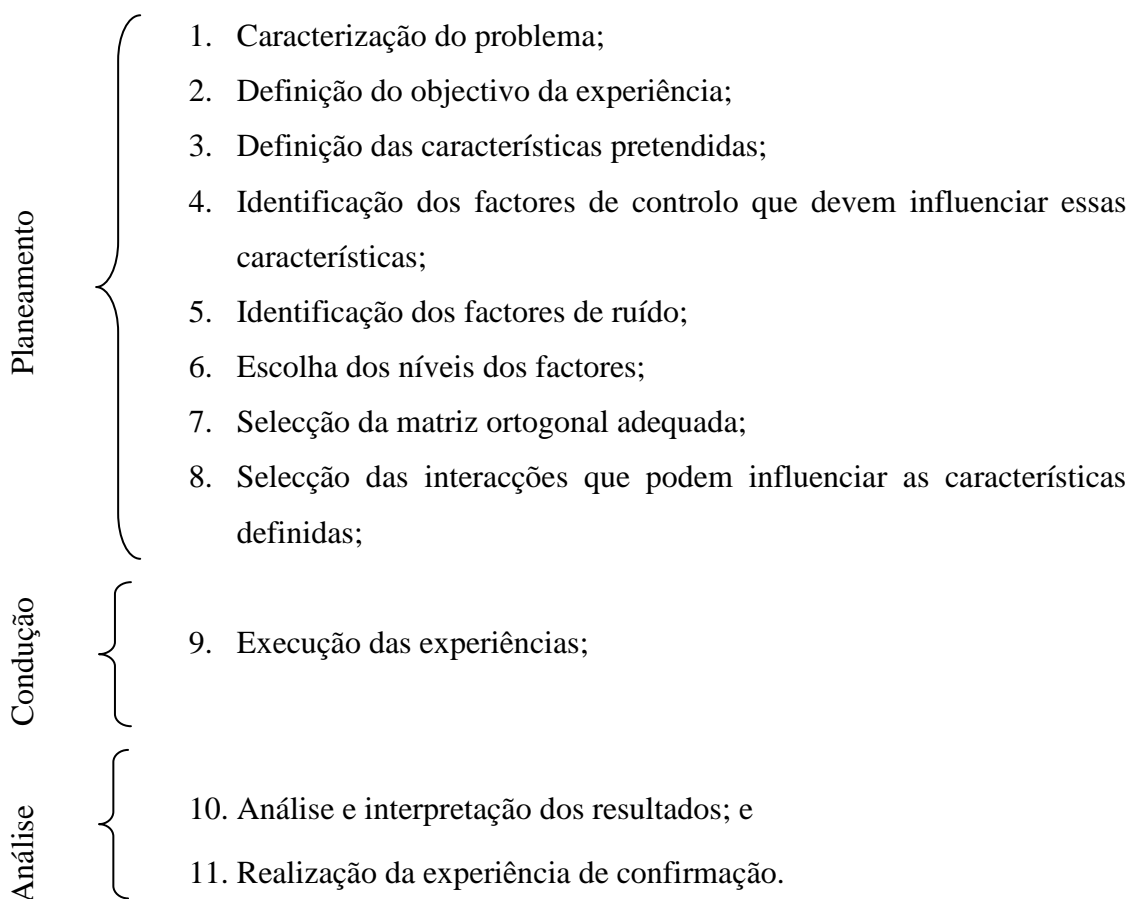
$$S/N_{LB} = -10\log_{10}\left(\frac{\sum_{i=1}^n y_i^2}{n}\right) \quad (1.4)$$

$$S/N_{HB} = -10\log_{10}\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2}\right) \quad (1.5)$$

$$S/N_{NB} = 10 \log_{10} \left(\frac{\bar{y}^2}{S^2} \right) \quad (1.6)$$

Nestas expressões y_i é o resultado obtido, i o número de cada ensaio, variando de 1 até n , \bar{y} a média e S^2 a variância, sendo S o desvio padrão [2,3].

Para proceder ao planeamento de uma experiência aplica-se a metodologia de DOE (*Design Of Experiments*). O DOE consiste no planeamento da experiência e divide-se em três fases fundamentais: planeamento, correspondente aos pontos de 1 a 8 abaixo enumerados; condução, referente ao ponto 9; e análise, descrita nos pontos 10 e 11 [2]:



Depois de obtidos os resultados, é possível identificar os níveis de factores de controlo que produzem maior e menor efeito nas características dum produto. Uma forma de distribuir os factores do mais influente para o menos influente consiste em calcular a média dos resultados obtidos em cada um dos níveis. Por exemplo, para o factor A com

dois níveis calcula-se a média dos resultados obtidos com o nível 1 e o mesmo para o nível 2 e calcula-se a diferença entre as duas médias. Este cálculo é repetido para cada factor. Os factores são ordenados por ordem decrescente dessa diferença, produzindo maior efeito aquele factor cuja diferença seja maior. O mesmo tipo de análise é feito com os valores de sinal/ruído calculados para cada resposta.

Para identificar os níveis que conduzem às melhores características de qualidade do produto ao mais baixo custo recorre-se à análise de variância (ANOVA) e aplica-se um teste de hipóteses, o teste F.

A ANOVA é uma técnica estatística aqui utilizada para avaliar a contribuição de cada factor no resultado. É calculada a variância entre grupos (*MS between samples*) e dentro dos grupos (*MS within samples*), indicando quão afastados estão os valores obtidos do esperado. Esses desvios podem ser devidos às diferenças entre as médias dos resultados (*MS between samples*) e a erros aleatórios cometidos no ensaio (*MS within samples*). Espera-se que a variância dentro de grupos seja a menor possível. Do quociente entre estas variâncias resulta um valor denominado por factor de Fisher, F.

A aplicação de testes de hipóteses (neste caso, o teste F) permite identificar os factores que produzem efeitos significativos nas características de qualidade do produto. As hipóteses são a hipótese nula, H_0 , e a hipótese alternativa H_1 , em que no caso H_0 as médias são significativamente iguais e no caso H_1 as médias são significativamente diferentes. O valor de F obtido é comparado com um valor de F tabelado (apresentado no anexo I), para um determinado nível de confiança e dependente dos graus de liberdade das variâncias entre e dentro de grupos. Para a hipótese nula ser rejeitada, ou seja, para haver diferença significativa nas médias, F tabelado tem de ser maior que F calculado. Depois de conhecida a variância de cada factor e a variância total, pode-se calcular a contribuição relativa de cada factor na combinação expressa em percentagem.

Os graus de liberdade são determinados com base no número de observações (N) e no número de níveis (K). Entre amostras os graus de liberdade são uma unidade a menos que o número de níveis (1 para o caso de haver 2 níveis). No total os graus de liberdade são o número de observações menos uma unidade. Os resultados da ANOVA constam

numa tabela semelhante à tabela 6. Nas expressões apresentadas, y_{ij} representa o valor da observação i do ensaio j , \bar{y}_j a média dos valores do ensaio j e \bar{y} a média de todos os ensaios [2,3,7,8,9].

Tabela 6 – Tabela ANOVA e respectivas expressões [9,10].

<i>Origem da variação</i>	<i>Entre amostras (BS)</i>	<i>Dentro das amostras (WS – erro)</i>	<i>Total</i>
<i>Graus de liberdade</i>	<i>K-1</i>	<i>N-K</i>	<i>N-1</i>
<i>SS (soma dos quadrados)</i>	$\sum N_j (\bar{y}_j - \bar{y})^2$	$\sum (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2$	$\sum (y_i - \bar{y})^2$
<i>MS (variância)</i>	$\frac{\sum N_j (\bar{y}_j - \bar{y})^2}{k-1}$	$\frac{\sum (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2}{N-K}$	
<i>F</i>	$\frac{MS(BS)}{MS(WS)}$		
<i>P (%)</i>	$\frac{SS(BS) - MS(WS)}{SS(total)} \times 100\%$		

1.2 A COR

Cada individuo tem uma percepção própria da cor que depende de aspectos fisiológicos e psicológicos. Para haver percepção da cor são necessários uma fonte de luz, um objecto e um observador, conforme representado na figura 6 [11, 12].

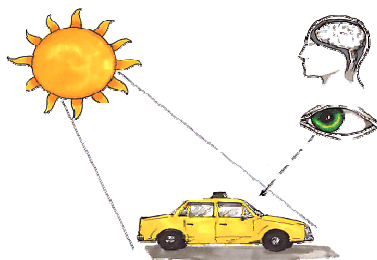
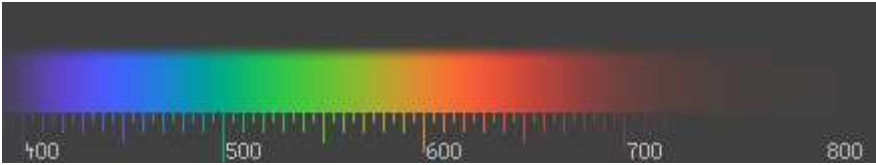


Figura 6 – Fonte de luz, objecto e observador [13].

Quando uma fonte de luz incide sobre um objecto pode ocorrer reflexão, absorção e transmissão, sendo a reflexão e a absorção relevantes sob o ponto de vista da percepção da cor. A capacidade de um dado material absorver (ou reflectir) determinados comprimentos de onda confere-lhe características específicas. A luz solar emite radiação com comprimentos de onda que vão desde o infra-vermelho, passando pelo visível, até ao ultra-violeta. A região denominada visível, representada na tabela 7, compreende comprimentos de onda que vão desde 380 nm até aos 740 nm, aproximadamente. É nesse intervalo que estão situadas as radiações que correspondem a determinadas cores [11, 12].

Tabela 7 – Cores do espectro visível e respectivos comprimentos de onda [14].

<i>Cores do espectro visível</i>	
<i>Cor</i>	<i>Comprimento de onda</i>
Vermelho	~ 625-740 nm
Laranja	~ 590-625 nm
Amarelo	~ 565-590 nm
Verde	~ 500-565 nm
Azul-turquesa	~ 485-500 nm
Azul	~ 440-485 nm
Violeta	~ 380-440 nm



A cor num vidro cerâmico é obtida por adição de pigmentos. Um pigmento é uma partícula sólida, orgânica ou inorgânica, insolúvel no substrato no qual será incorporado, não devendo reagir química ou fisicamente com este. Os pigmentos devem ser estáveis no vidro; no entanto, pode por vezes existir alguma incompatibilidade química, persistindo a cor no vidro como consequência de uma reacção muito lenta entre os componentes do pigmento e do vidro, relacionada com a densidade de empacotamento dos átomos ou iões. Os pigmentos com estruturas cristalinas com empacotamento compacto são mais estáveis [11, 15].

Os pigmentos inorgânicos podem ser naturais ou sintéticos sendo os naturais os óxidos e a espinela de metais de transição e os sintéticos preparados por calcinação a temperaturas que variam entre 500 °C e os 1400 °C. São formados por uma estrutura cristalina onde se aloja o elemento pigmentante, geralmente, óxidos de metais de transição, tais como o óxido de ferro, o óxido de cobalto, o óxido de cromo, entre outros. São estes óxidos que conferem a capacidade corante ao pigmento.

Os metais de transição caracterizam-se por possuírem subcamadas d incompletas ou por darem facilmente origem a iões com subcamadas d incompletas. Ao longo do período da Tabela Periódica aumenta sucessivamente o número de electrões nas orbitais d ; no entanto, quando estes metais formam catiões, os electrões são removidos em primeiro lugar das orbitais $4s$ e só depois das orbitais $3d$. Deste modo, os metais de transição têm dificuldade em formar iões nos estados de oxidação dos respectivos grupos, como acontece com os metais representativos, exibindo estados de oxidação variados consoante percam mais ou menos electrões. Os metais de transição podem formar uma grande variedade de complexos observando-se diferentes cores. Quando a luz atravessa uma solução que contém um ião complexo este absorve luz excitando assim um electrão de uma orbital d [15, 16, 17].

Os pigmentos habitualmente aplicados na indústria cerâmica são os inorgânicos sintéticos. Estes têm a vantagem de apresentar uma maior estabilidade química e térmica, permitindo a coloração de materiais submetidos a elevadas temperaturas [12, 18].

A cor obtida num vidro cerâmico depende das características do pigmento que lhe é adicionado. A natureza do pigmento determina a sua capacidade de absorver e reflectir determinados comprimentos de onda da luz incidente. O pigmento em adição deve ter um índice de refração diferente do da matriz, de modo a aumentar a opacidade. Quando um raio de luz incide sobre um vidro que contém um pigmento, este absorve determinados comprimentos de onda da radiação e reflecte outros. Por exemplo, pigmentos brancos reflectem todo o espectro da luz visível, enquanto que pigmentos pretos, pelo contrário, absorvem todo o espectro de luz. A cor de um pigmento é devida ao facto das partículas absorverem somente certos comprimentos de onda do espectro de luz visível dispersando os restantes. Por sua vez, a quantidade de pigmento adicionado determina a maior ou menor interacção da luz com as partículas do pigmento, afectando a intensidade da cor; a área superficial do pigmento, determinada pelo tamanho e morfologia das partículas do corante, afectam a capacidade do pigmento se solubilizar no vidro e, por sua vez, o efeito do corante no desenvolvimento da cor [12, 15, 18].

O efeito corante de um pigmento não é só função da sua natureza química, mas também da sua capacidade de dissolução no vidro, da sua granulometria [19], da atmosfera do

forno, da temperatura de cozedura e da presença de outras substâncias químicas que, mesmo sendo incolores, podem ter grande influência na coloração.

Para se medir a diferença de cor entre duas amostras ou um padrão e uma amostra utiliza-se um colorímetro. A cor caracteriza-se pelo tom, dado pela cor que diz respeito ao comprimento de onda dominante, pela luminosidade, ou seja, pela quantidade de luz reflectida e pela saturação, ou seja, pela concentração da cor. Num colorímetro, a radiação reflectida pelo objecto, proveniente da incidência duma lâmpada *flash* de néon, é filtrada separando-se as fracções correspondentes aos comprimentos de onda do vermelho, do verde e do azul. A intensidade da diferença entre as cores é obtida por leitura desses comprimentos de onda sendo a diferença de cor avaliada com base nas coordenadas CIELAB (International Commission on Illumination, nomeadamente L, a e b). O CIELAB permite especificar as cores em termos de um espaço tridimensional, esquematizado nas figuras 7 e 8, do qual resultam as coordenadas CIELAB L^* (luminosidade), a^* e b^* (cor), em que, a^* representa a diferença entre vermelho e verde, b^* representa a diferença entre amarelo e azul e L^* , representa a diferença entre claro e escuro. Os eixos a^* e b^* são perpendiculares entre si e definem o plano de cromaticidade. Estes eixos interceptam-se no ponto neutro U com um terceiro eixo, o eixo L^* , perpendicular ao plano formado pelos primeiros. As cores da mesma tonalidade relacionam-se no plano a^* e b^* . A distância do ponto c^* , ponto cromático, ao ponto neutro indica a cromaticidade da cor.

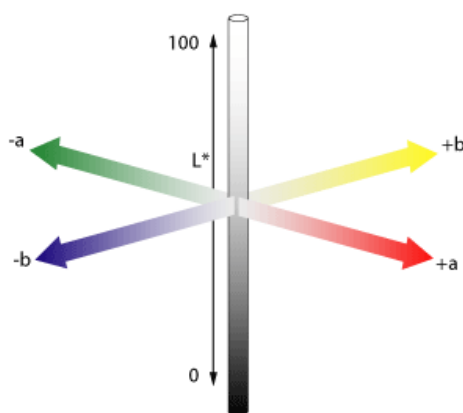


Figura 7 – Esquema do sistema de cores CIELAB. Coordenadas: L^* (claro-escuro), a^* (verde-vermelho) e b^* (amarelo-azul) [20].

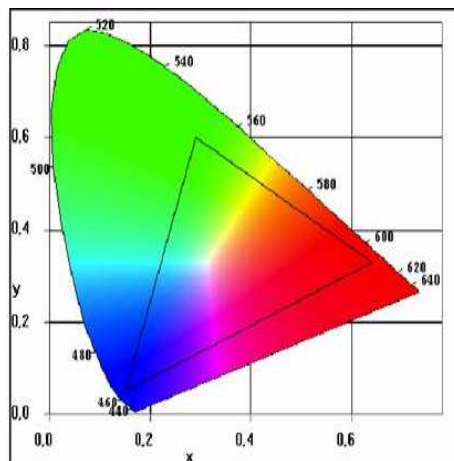


Figura 8 – Diagrama de cromaticidade. Os vértices do triângulo interior correspondem às cores verde, vermelha e azul [21].

Uma cor corresponde a uma localização no gráfico resultando valores de ΔL^* , Δa^* e Δb^* , dos quais depende o valor de ΔE que avalia a diferença de cor, incluindo o brilho, o tom e a saturação. As cores são tão próximas quanto mais perto estiverem no espaço tridimensional. Deste modo,

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (1.7)$$

O valor de ΔE entre duas cores aumenta com o aumento da diferença entre as cores medidas, sendo zero se as cores forem idênticas [6, 16].

2. PLANEAMENTO DE EXPERIÊNCIAS

Para se aplicar o método de Taguchi ao desenvolvimento de vidrados corados, procedeu-se ao desenho de experiências e respectivos ensaios em laboratório. O planeamento de experiências foi realizado com base no DOE, começando-se por caracterizar o problema e definindo-se o objectivo da experiência. O problema colocado foi responder a um pedido do cliente para a obtenção de determinados vidrados corados nas condições por si requeridas. O objectivo, portanto, foi obter os vidrados tendo em conta os vidrados base (opaco e transparente brilhantes) da produção do cliente, o seu suporte cerâmico e o ciclo e atmosfera do seu forno. Os vidrados tiveram de corresponder às características padrão fornecidas pelo cliente, nomeadamente quanto à cor, à textura e ao brilho. A cor foi a característica tida em conta neste trabalho, visto as restantes características estarem condicionadas pelos vidrados utilizados pelo cliente. Este forneceu, para cada cor, uma peça de azulejo de $15 \times 15 \text{ cm}^2$, vidrada, que serviu como padrão.

O suporte cerâmico pode sofrer variações devido a oscilações nas suas matérias-primas, com consequências na cor do vidro. Deste modo, estas oscilações representam ruído, pois são incontrolláveis. Também para o ruído contribuem possíveis variações entre lotes do mesmo corante e erros cometidos pelo operador durante a pesagem. Já a quantidade de vidro aplicado e as condições do forno, tais como atmosfera, temperatura e tempo de cozedura, não são factores de ruído, porque, embora influenciem o desenvolvimento da cor, são devidamente controlados.

Após conhecidas as cores-padrão seleccionaram-se os corantes, cujas referências variam de A a H. Todos estes corantes eram conhecidos, assim como o seu comportamento nos vidrados escolhidos e nas condições do respectivo cliente. Os corantes são os factores de controlo das experiências, pois a escolha dos mesmos, tal como as suas quantidades, são seleccionados pelo técnico. Cada factor variou entre dois níveis.

Optou-se por utilizar a matriz de menor resolução tendo em conta o número de factores e níveis seleccionados, ou seja, uma matriz do tipo L_4 para as experiências com três corantes e do tipo L_8 para as restantes.

A cor do vidro resulta da radiação reflectida pelos vários pigmentos que lhe foram adicionados, não sendo possível particularizar o efeito de cada um dos pigmentos. Deste modo, contemplou-se a existência de interacções, embora os pigmentos sejam substâncias sintetizadas a altas temperaturas de modo a serem estáveis [12, 18].

As experiências foram realizadas conforme o procedimento experimental descrito no capítulo 3. Os resultados foram obtidos por leitura num colorímetro, DataColor Color Tools, obtendo-se valores de ΔE . Como o pretendido era uma diferença de cor mínima, a razão sinal/ruído foi calculada pela expressão (1.4) adequada aos casos em que o menor valor é o melhor. Os resultados foram tratados por aplicação da ANOVA para a obtenção da melhor combinação de corantes.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram desenvolvidos cinco vidrados brilhantes corados para bicozedura. O objectivo foi chegar à cor desejada pelo cliente. Desenvolveram-se as cores designadas por 14B (verde 1), 14C (verde 2), 11B (amarelo), 18B (castanho) e 17B (cinza), esquematizadas na figura 9.

14B Verde 1	14C Verde 2	11B Amarelo	18B Castanho	17B Cinza
----------------	----------------	----------------	-----------------	--------------

Figura 9 – Esquema representativo de uma aproximação das cores pretendidas.

Para tal, utilizaram-se dois vidrados, um branco opaco brilhante e um transparente, e foi seleccionada a gama de corantes a utilizar. Os seus componentes químicos e as temperaturas máximas a que devem ser sujeitos apresentam-se na tabela 8. O comportamento dos respectivos corantes nestes vidrados e nas condições do cliente em causa era conhecida.

Tabela 8 – Corantes utilizados, seus componentes químicos e temperatura máxima.

<i>Referência</i>	<i>Cor</i>	<i>Componentes químicos</i>	<i>T máxima /°C</i>
<i>A</i>	<i>Preto</i>	<i>Fe, Cr, Co</i>	<i>1200</i>
<i>B</i>	<i>Coral</i>	<i>Zr, Si, Fe</i>	<i>1300</i>
<i>C</i>	<i>Laranja 1</i>	<i>Cr, Fe, Zr, Si, Al</i>	<i>1150</i>
<i>D</i>	<i>Amarelo</i>	<i>Zr, Si, Pr</i>	<i>1300</i>
<i>E</i>	<i>Azul-turquesa</i>	<i>Zr, Si, V</i>	<i>1250</i>
<i>F</i>	<i>Cinza</i>	<i>Zr, Si, Co, Cr, Fe</i>	<i>1300</i>
<i>G</i>	<i>Vermelho</i>	<i>Zr, Si, Cd, Se</i>	<i>1150</i>
<i>H</i>	<i>Laranja 2</i>	<i>Zr, Si, V, Ti, Cd, Se</i>	<i>1150</i>

Os vidrados utilizados existiam em armazém e são fornecidos habitualmente ao cliente. As suas composições continham 10% de caulino, quantidade compatível com a sua

função ligante, e 90% de frita, matérias-primas fundidas a altas temperaturas que depois são bruscamente arrefecidas. As fritas conferem aos vidrados as características que resultam da fusão dos vários tipos de constituintes, sejam eles vitrificantes (ex. SiO_2), fundentes (ex. Na_2O), estabilizadores (ex. CaO), opacificantes (ex. ZrO_2) e desvitrificantes (ex. ZnO). Obviamente, cada vidro contém fritas adequadas às características pretendidas após este ser sujeito a um determinado tratamento térmico, diferenciando-o em termos de brilho, opacidade, resistência à abrasão, resistência ao risco e resistência a ácidos e bases [22].

Estes vidrados foram obtidos por moagem em meio aquoso, na presença de desfloculante, em moinhos de Alsing de forra e corpos moentes (bolas) de alubite. As bolas ocupam 45,5 % de 80 % do volume do moinho. O restante espaço livre foi ocupado com as matérias-primas secas, desfloculante e água. Por efeito do movimento dos corpos moentes causado pela rotação do moinho, dá-se a fractura das partículas (redução do tamanho de partículas) e homogeneização das matérias-primas. A moagem considera-se terminada quando se atinge um resíduo de 4,0 % (em peso) ao peneiro de 45 μm . O comportamento de um material cerâmico não depende só da sua composição mineralógica e química, mas também do tamanho e forma das suas partículas. Quanto mais baixo é o resíduo ao peneiro, maior é a reactividade dos materiais, facilitando a formação da fase líquida na cozedura e, conseqüentemente, originando produtos com menor porosidade [1, 22].

À saída do moinho, ambas as suspensões de vidro apresentaram uma densidade de 1820 g l^{-1} . As densidades das suspensões foram medidas com um picnómetro. Uma indicação da viscosidade das suspensões, muito difundida nas empresas cerâmicas, é dada através do tempo de escoamento numa quantidade pré-definida (100 ml) de suspensão numa taça metálica, com forma também definida, designada por taça *ford*. O tempo de escoamento das suspensões à saída do moinho foi de 50 s, medido com um cronómetro. Estes são valores normais que garantem a boa aplicação do vidro em campânula, assim como o seu aspecto final após a cozedura.

Para a obtenção de cada vidro corado foi escolhida a base, constituída apenas por um dos vidrados-base ou por uma mistura de ambos. Esta escolha foi feita com base na experiência de desenvolvimento de vidrados corados idênticos.

Os corantes adequados (factores de controlo) a cada vidro pretendido foram seleccionados tendo em conta alguns ensaios previamente realizados. Após a selecção dos corantes níveis realizaram-se os ensaios de acordo com a matriz ortogonal de menor resolução adequada. Deste modo foram utilizadas matrizes do tipo L_4 e do tipo L_8 .

Os corantes foram pesados numa balança AND HF 3000 g ($\pm 0,01$ g) e adicionados aos vidrados-base. Pesaram-se os corantes relativos a 100 g em peso seco de vidro. As misturas foram levadas a um moinho rápido de 250 g, habitualmente usado em laboratório, cerca de cinco minutos, a fim de reduzir o tamanho dos agregados dos corantes e de tornar a mistura homogênea. Os vidrados foram aplicados com uma cacharreta¹ sobre o suporte cerâmico do cliente, de formato 15×15 cm² e levados a cozer num forno Barbieri & Tarozzi (1996), com um ciclo de cozedura de 34 minutos cuja temperatura máxima é de 1095 °C. É no forno que ocorrem reacções no suporte cerâmico e no vidro, de modo a que se obtenham as características tecnológicas (coeficiente de dilatação, resistência mecânica) e estéticas (cor, brilho) desejadas e das quais depende a qualidade do produto [1, 22].

Os vidrados corados foram analisados num colorímetro Datacolor Color Tools, tendo sido obtidos valores de ΔE . Os valores foram obtidos por medição de cerca de 25 cm² da peça, área esta correspondente ao detector do colorímetro.

¹ Utensílio utilizado no laboratório de controlo de qualidade para aplicação de vidrados nos suportes cerâmicos.

4. RESULTADOS

4.1 Cor 14B

Para a obtenção da cor 14B seleccionaram-se seis corantes (factores), que se fizeram variar entre dois níveis, conforme a tabela 9. Esta cor é semelhante à de um vidro fornecido ao mesmo cliente e tem um tom diferente. O vidro conhecido é composto por uma base opaca corada com 2,3 % (p/p) do corante D (amarelo) e 1,5 % (p/p) do corante E (azul-turquesa). Para se obter a cor pretendida houve necessidade de adicionar um corante preto ou cinza para se ajustar o tom (para escurecer) e adicionar um corante coral ou laranja para se ajustar a cor. A escolha adequada do corante também depende da composição que se está a estudar, sendo neste caso necessário averiguar se o corante cinza é ou não melhor que o corante preto no que diz respeito à alteração do tom e se o corante coral é mais eficaz que o laranja na obtenção da cor pretendida. Sendo assim, foram realizados oito ensaios que permitiram seleccionar os corantes que realmente afectam a cor e, por isso, são factores de controlo. Recorreu-se à utilização de uma matriz ortogonal do tipo L_8 para a sistematização dos ensaios, tendo sido realizados os oito ensaios apresentados na tabela 9. Os valores de ΔE obtidos para os respectivos ensaios são, também, apresentados na referida tabela. A última coluna da matriz não foi utilizada, pois nesta primeira etapa do trabalho não se pretendia avaliar o estudo de interacções. As quantidades de corante apresentadas são para 100 g de vidro opaco.

Tabela 9 – Ensaios realizados para a selecção dos factores de controlo e dos níveis para a obtenção da cor 14B. As colunas correspondem aos corantes A, B, C, D, E e F e aos valores de ΔE obtidos para os oito ensaios efectuados.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	ΔE
1	0,00	0,00	0,00	2,30	1,50	0,00	8,0
2	0,00	0,00	0,00	3,80	2,50	0,20	4,0
3	0,00	0,10	0,20	2,30	1,50	0,20	9,9
4	0,00	0,10	0,20	3,80	2,50	0,00	4,4
5	0,05	0,00	0,20	2,30	2,50	0,00	11,6
6	0,05	0,00	0,20	3,80	1,50	0,20	5,3
7	0,05	0,10	0,00	2,30	2,50	0,20	12,9
8	0,05	0,10	0,00	3,80	1,50	0,00	4,5

Por análise da tabela 9 verifica-se que os melhores ensaios são o 2 e o 4 e os piores são o 5 e o 7. Visto os melhores ensaios terem sido obtidos na ausência do corante preto (A) e os piores nas composições que o continham, este não foi considerado nos ensaios seguintes, tendo sido mantido o cinza que, tal como o preto tinha o objectivo de escurecer a cor.

Após esta análise foram seleccionados os factores de controlo e os níveis e procedeu-se de acordo com o planeamento da experiência. Nos ensaios 2 e 4, acima apresentados, os corantes amarelo (D) e turquesa (E), encontram-se no nível mais elevado. Por análise da cor, no entanto, essas quantidades ainda parecem insuficientes, pelo que se aumentaram os níveis de ambas as cores. Os níveis dos corantes coral (B) e cinza (F) foram mantidos e foi alargado o intervalo entre os níveis do corante laranja (C). Na tabela 10 estão apresentados os corantes e os respectivos níveis e na tabela 11 os ensaios realizados, os valores de ΔE obtidos e da razão sinal/ruído calculados pela expressão (1.4) – *lower-is-better* –. Foi esta a expressão escolhida, pois pretendia-se que a diferença entre a cor obtida e a cor esperada fosse a menor possível. Os ensaios foram realizados tendo em conta uma matriz ortogonal do tipo L_8 utilizando as duas últimas colunas para o estudo das interacções entre o corante azul-turquesa (E) com os corantes amarelo (D) e laranja (C).

Tabela 10 – Factores de controlo – corantes – e níveis – quantidades de corante em grama para 100 g de vidro opaco, para a obtenção da cor 14B.

<i>Corantes</i>	<i>Nível 1</i>	<i>Nível 2</i>
	(g)	(g)
<i>B</i>	0,0	0,1
<i>C</i>	0,0	0,3
<i>D</i>	4,0	5,0
<i>E</i>	2,5	3,5
<i>F</i>	0,0	0,2

Tabela 11 – Ensaios para obtenção da cor 14B, valores de ΔE obtidos e da razão S/N calculados. As colunas correspondem aos corantes B, C, D, E e F, às interacções CXE e DXE e aos valores de ΔE obtidos e de S/N calculados para os oito ensaios efectuados.

	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>CXE</i>	<i>DXE</i>	ΔE	<i>S/N</i>
9	1	1	1	1	1	1	1	3,6	-11,1
10	1	1	1	2	2	2	2	6,0	-15,6
11	1	2	2	1	1	2	2	2,0	-6,0
12	1	2	2	2	2	1	1	3,2	-10,1
13	2	1	2	1	2	1	2	1,1	-0,8
14	2	1	2	2	1	2	1	2,5	-8,0
15	2	2	1	1	2	2	1	4,8	-13,6
16	2	2	1	2	1	1	2	6,2	-15,8

O ensaio em que se obteve o menor valor de ΔE foi o 13, cuja combinação de níveis é $B_2C_1D_2E_1F_2$. A melhor combinação, porém, é obtida tendo em conta a análise das médias calculadas para cada nível de cada factor, escolhendo-se, para cada factor, os níveis para os quais se obteve os valores médios de S/N mais elevados. Analisando a tabela 12, verifica-se que esta é, também, $B_2C_1D_2E_1F_2$.

Após calculadas as médias, determinou-se a diferença entre elas, ou seja, determinou-se a diferença entre os resultados obtidos entre o nível 1 e o nível 2 de cada factor. A

análise dessa diferença permite ordenar os mesmos do mais para o menos influente. Quanto maior for a diferença entre os resultados obtidos para o nível 1 e para o nível 2, maior significado tem a variação desse factor. Se a diferença for pequena, então a variação desse factor é pouco significativa devendo-se optar pelo nível inferior, reduzindo assim a quantidade de corante a utilizar e, consequentemente, o custo do produto [3]. Analisando os resultados apresentados na tabela 12 e o gráfico da figura 10, verifica-se que o corante cuja variação mais influencia a cor é o amarelo (D) seguido dos corantes azul-turquesa (E) e laranja (C) e das interacções entre os respectivos corantes (CXE e DXE); por outro lado, a variação dos corantes coral (B) e cinza (F) são as menos influentes.

Tabela 12 – Ordenação das médias dos valores de S/N calculadas com base nos valores da tabela 11 referentes à cor 14B.

Corantes	B	C	D	E	F	CXE	DXE
Média para nível 1	-10,70	-8,87	-14,04	-7,90	-10,24	-9,48	-10,70
Média para nível 2	-9,56	-11,40	-6,23	-12,37	-10,03	-10,79	-9,56
Diferença entre as médias	1,13	2,53	7,81	4,47	0,21	1,32	1,14
Classificação	6	3	1	2	7	4	5

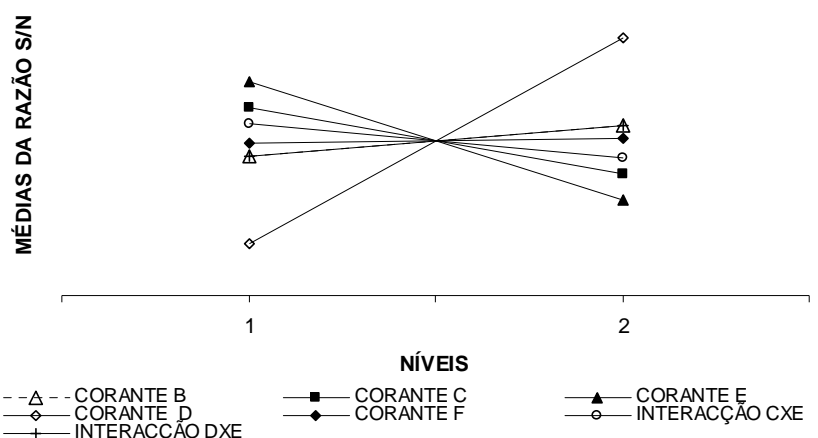


Figura 10 – Gráfico representativo da influência dos factores na razão sinal/ruído calculada tendo em conta os valores de ΔE obtidos nos ensaios efectuados para obtenção da cor 14B.

Para verificar se cada factor tem um efeito significativo no resultado final, realizou-se a análise de variância (ANOVA). Deste modo, obtiveram-se as variâncias de cada corante e do erro e calculou-se o valor de F para cada corante. Os valores de F calculados foram comparados com os valores de F tabelados para um nível de confiança de 95 %, tendo em conta os graus de liberdade de cada factor e do erro. O valor de F tabelado é de 161,44 (tabela apresentada no anexo I – $F_{0,05,1,1}$). Os corantes cujo valor de F calculado seja superior ao valor de F tabelado têm um efeito significativo na composição, mantendo-se o nível da melhor combinação. Aqueles cujo valor de F calculado seja inferior ao valor de F tabelado, não têm efeito significativo na composição e tem-se em conta o nível mais baixo [3].

Na tabela 13 estão apresentados os resultados da ANOVA. Pelo facto do corante F ter uma variância muito inferior às restantes, desprezou-se o seu efeito na composição adicionando-se o valor da sua variância à variância do erro [26]. Analisando os resultados verifica-se que nenhum dos corantes tem um valor de F superior ao F tabelado; no entanto, os corantes amarelo (D), azul-turquesa (E) e laranja (C) contribuem cerca de 65,8%, 21,0% e 6,3%, respectivamente, para a resposta. Por outro lado, as contribuições dos corantes coral (B) e cinza (F) são muito baixas, assim como a contribuição das interações e do erro. Deste modo, a composição de confirmação deve

ser do tipo $B_iC_1D_2E_1F_i$ onde i é o nível mais baixo, pois deve-se optar pela combinação que implica menos custos [3], ou seja, aquela que tem menos corante. Deste modo, experimentou-se a combinação $B_1C_1D_2E_1F_1$ (5,0 g de amarelo (D) e 2,5 g de turquesa (E)), não contemplada nos ensaios efectuados apresentados na tabela 11, para verificar se esta corresponderia a uma composição com menor diferença de cor relativamente ao pretendido; no entanto, obteve-se um valor de ΔE de 3,2, demasiado elevado e francamente pior, que o obtido no ensaio 13. Este resultado revela que, mesmo os factores de menor contribuição, influenciam o resultado. Assim, deve-se optar pela combinação $B_2C_1D_2E_1F_2$, correspondente ao ensaio 13. Este ensaio foi repetido para confirmação.

Tabela 13 – Resultados da ANOVA com base nos valores de S/N apresentados na tabela 11 referentes à cor 14B.

<i>Origem da variação</i>	<i>G. L.</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P (%)</i>
Corante B	<i>1</i>	2,59	2,59	1,93	0,68
Corante C	<i>1</i>	12,80	12,80	9,56	6,25
Corante D	<i>1</i>	122,08	122,08	91,15	65,78
Corante E	<i>1</i>	39,93	39,93	29,81	21,03
(Corante F)	<i>(1)</i>	<i>(0,09)</i>	<i>(0,09)</i>		
Interacção CXE	<i>1</i>	3,46	3,46	2,58	1,16
Interacção DXE	<i>1</i>	2,59	2,59	1,93	0,68
Erro+corante F	<i>1</i>	0,09	0,09		0,33
Total	<i>7</i>	183,55			100

Os critérios de análise das cores 17B, 14C, 14B e 11B foram idênticos, procedendo-se de modo semelhante, de acordo com os resultados obtidos.

4.2 Cor 14C

Para a obtenção da cor verde 2, 14C, foram tidos em conta dois vidrados verdes, parecidos com o verde 2, de composição conhecida. Para seleccionar os factores de controlo e os níveis foram realizados os dezasseis ensaios prévios, apresentados nas tabelas 14 e 15, fazendo-se variar os mesmos. Estes ensaios realizaram-se em duas séries de oito recorrendo-se a uma matriz ortogonal do tipo L_8 não tendo sido utilizadas as colunas que se destinavam ao estudo de interacções. Foram escolhidos quatro corantes e as respectivas quantidades, em grama para 100 g de peso seco do vidro transparente. Optou-se por corar o vidro com os corantes amarelo e azul-turquesa (D e E) para conferir ao vidro a cor verde; os corantes preto e coral, no entanto, foram necessários para ajustar a cor.

Tabela 14 – Ensaios realizados para selecção dos factores de controlo e níveis para a obtenção da cor 14C. As colunas correspondem aos corantes D, E, A e B e aos valores de ΔE obtidos para os oito ensaios efectuados.

	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	ΔE
<i>1</i>	3,0	3,0	0,0	0,0	9,8
<i>2</i>	3,0	3,0	0,1	0,1	14,3
<i>3</i>	3,0	5,0	0,0	0,1	18,6
<i>4</i>	3,0	5,0	0,1	0,0	22,5
<i>5</i>	5,0	3,0	0,0	0,1	6,4
<i>6</i>	5,0	3,0	0,1	0,0	5,9
<i>7</i>	5,0	5,0	0,0	0,0	11,2
<i>8</i>	5,0	5,0	0,1	0,1	11,9

Tabela 15 – Ensaios realizados para selecção dos factores de controlo e níveis para a obtenção da cor 14C. As colunas correspondem aos corantes D, E, A e B e aos valores de ΔE obtidos para os oito ensaios efectuados.

	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>ΔE</i>
9	5,00	3,00	0,00	0,00	9,5
10	5,00	3,00	0,03	0,10	5,5
11	5,00	4,00	0,00	0,10	8,1
12	5,00	4,00	0,03	0,00	7,3
13	5,50	3,00	0,00	0,10	8,9
14	5,50	3,00	0,03	0,00	5,9
15	5,50	4,00	0,00	0,00	9,3
16	5,50	4,00	0,03	0,10	4,8

Depois de analisados os resultados foram escolhidos os factores de controlo e os respectivos níveis de acordo com a tabela 16 e realizaram-se os ensaios apresentados na tabela 18, tendo em conta uma matriz ortogonal do tipo L_8 . Os valores de ΔE obtidos para os ensaios efectuados também se apresentam na tabela 17.

Tabela 16 – Factores de controlo – corantes – e níveis – quantidades de corante em grama para 100 g de vidro transparente, para a obtenção da cor 14C.

<i>Corantes</i>	<i>Nível 1</i>	<i>Nível 2</i>
	<i>(g)</i>	<i>(g)</i>
<i>D</i>	5,00	6,00
<i>E</i>	3,00	3,50
<i>A</i>	0,03	0,05
<i>B</i>	0,00	0,10

Tabela 17 – Ensaios realizados para obtenção da cor 14C, valores de ΔE obtidos e da razão S/N calculados. As colunas correspondem aos corantes D, E, A e B, às interacções DXE, DXA e EXA e aos valores de ΔE e de S/N obtidos para os oito ensaios efectuados.

	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>DXE</i>	<i>A</i>	<i>DXA</i>	<i>EXA</i>	<i>B</i>	ΔE	S/N
17	1	1	1	1	1	1	1	3,6	-11,1
18	1	1	1	2	2	2	2	2,2	-6,8
19	1	2	2	1	1	2	2	4,4	-12,9
20	1	2	2	2	2	1	1	3,9	-11,8
21	2	1	2	1	2	1	2	4,3	-12,7
22	2	1	2	2	1	2	1	4,9	-13,8
23	2	2	1	1	2	2	1	5,9	-15,4
24	2	2	1	2	1	1	2	1,8	-5,1

O ensaio em que se obteve uma menor diferença de cor foi o ensaio 24, cuja combinação de níveis é $D_2E_2A_2B_2$. Esta combinação corresponde à composição que contem 6,00 g de amarelo (D), 3,50 g de turquesa (E), 0,05 g de preto (A) e 0,10 g de coral (B). Por análise da diferença entre as médias dos valores de S/N obtidos para os níveis 1 e 2, apresentadas na tabela 18 e no gráfico da figura 11, verifica-se que os corantes coral e preto e a interacção entre os corantes azul-turquesa e amarelo são os factores que mais influenciam o resultado. Para determinar a melhor combinação e tendo em conta que se pretende que a diferença de cor seja a menor possível, selecciona-se para cada factor o nível com menor valor médio de S/N mais elevado. Deste modo, tendo em conta a análise das médias, prevê-se que a melhor combinação seja $D_1E_1A_2B_2$. Como a interacção DXE pode ser do tipo D_1XE_1 , D_1XE_2 , D_2XE_1 ou D_2XE_2 , recorreu-se à tabela 17 para verificar qual das interacções apresenta melhores resultados. Os ensaios com menores valores de ΔE foram os ensaios 18 e 24 em que $i = j$, sendo esta a proporção indicada dos corantes D e E. Os ensaios referidos tinham valores de ΔE iguais a 2,2 e 1,8, respectivamente, pelo que se optou pelo ensaio 24.

Tabela 18 – Ordenação das médias dos valores de S/N calculadas com base nos valores da tabela 17 referentes à cor 14C.

<i>Corantes</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>DXE</i>	<i>A</i>	<i>DXA</i>	<i>EXA</i>	<i>B</i>
<i>Média para nível 1</i>	-10,67	-11,12	-9,62	-13,02	-10,72	-10,18	-13,04
<i>Média para nível 2</i>	-11,75	-11,30	-12,79	-9,39	-11,70	-12,23	-9,37
<i>Diferença entre as médias</i>	1,08	0,19	3,17	3,63	0,96	2,05	3,67
<i>Classificação</i>	5	7	3	2	6	4	1

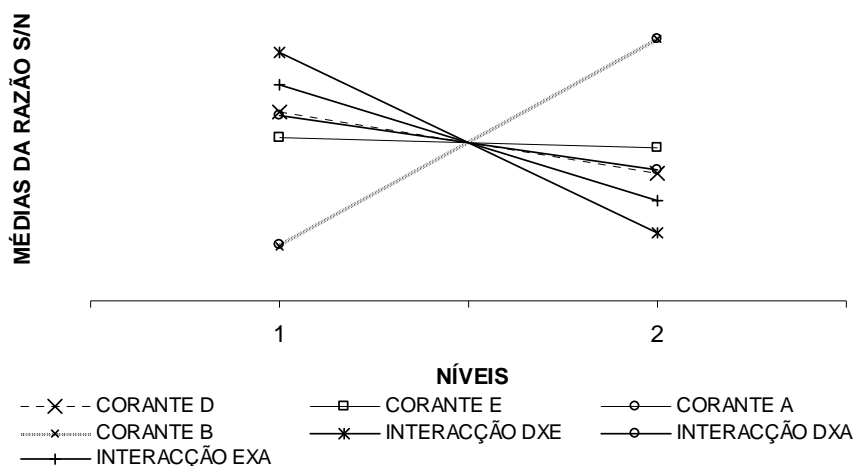


Figura 11 – Gráfico representativo da influência dos factores na razão sinal/ruído calculada tendo em conta os valores de ΔE obtidos nos ensaios efectuados para obtenção da cor 14C.

Depois de calcular a variância das amostras verificou-se que a variância do corante azul-turquesa (E) era tão baixa que se optou por desprezar o seu contributo e adicionou-se a sua variância à do erro [26]. Analisando os resultados obtidos, apresentados na tabela 19 e tendo em conta o teste F, em que o valor de F tabelado para um intervalo de confiança de 95%, em que as variâncias de cada factor e do erro têm ambas 1 grau de

liberdade, é de 161,44, verificou-se que apenas a variação dos corantes preto (A) e coral (B) e a interacção dos corantes amarelo (D) e azul-turquesa (E) têm um efeito significativo nos resultados. A contribuição individual dos corante D e E e destes em interacção com o corante preto (A) é reduzida.

Tabela 19 – Resultados da ANOVA com base nos valores de S/N apresentados na tabela 17 referentes à cor 14C.

<i>Origem da variação</i>	<i>G. L.</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P (%)</i>
Corante D	<i>1</i>	<i>2,34</i>	<i>2,34</i>	<i>32,05</i>	<i>2,26</i>
(Corante E)	<i>(1)</i>	<i>(0,07)</i>	<i>(0,07)</i>		
Interacção DXE	<i>1</i>	<i>20,06</i>	<i>20,06</i>	<i>274,13</i>	<i>19,97</i>
Corante A	<i>1</i>	<i>26,29</i>	<i>26,29</i>	<i>359,34</i>	<i>26,20</i>
Interacção DXA	<i>1</i>	<i>1,85</i>	<i>1,85</i>	<i>25,35</i>	<i>1,77</i>
Interacção EXA	<i>1</i>	<i>8,44</i>	<i>8,44</i>	<i>115,34</i>	<i>8,35</i>
Corante B	<i>1</i>	<i>26,92</i>	<i>26,92</i>	<i>368,00</i>	<i>26,84</i>
Erro+corante E	<i>1</i>	<i>0,07</i>	<i>0,07</i>		<i>14,60</i>
Total	<i>7</i>	<i>85,98</i>			<i>100</i>

4.3 Cor 11B

A cor 11B é uma cor amarela. Para a preparar foram escolhidos cinco corantes, amarelo (D), vermelho (G), laranja 1 (C), laranja 2 (H) e preto (A) tendo em conta um vidro parecido fornecido a outro cliente. Esse vidro continha na sua composição os corantes amarelo (D), vermelho (G) e laranja (H). O corante preto (A) foi seleccionado para escurecer a cor. Foram realizados os 16 ensaios prévios, apresentados nas tabelas 20 e 21, que facilitaram a selecção adequada dos factores de controlo e níveis. Estes ensaios foram realizados em duas séries de oito, tendo-se em conta uma matriz ortogonal do tipo L₈. As colunas indicadas para o estudo de interacções não foram utilizadas. As

quantidades de corante são em grama e estão para 100 g de vidro opaco seco. Após a realização destes ensaios foi feita uma análise colorimétrica tendo sido obtidos os valores de ΔE apresentados nas referidas tabelas.

Tabela 20 – Ensaios realizados para a selecção dos factores de controlo e dos níveis para obtenção da cor 11B. As colunas correspondem aos corantes D, G, H, C e A e aos valores de ΔE obtidos para os oito ensaios efectuados.

	<i>D</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>ΔE</i>
1	7,00	1,50	0,00	0,00	0,00	5,5
2	7,00	1,50	0,00	0,10	0,02	6,0
3	7,00	2,50	1,50	0,00	0,00	13,2
4	7,00	2,50	1,50	0,10	0,02	13,5
5	10,00	1,50	1,50	0,00	0,02	6,0
6	10,00	1,50	1,50	0,10	0,00	9,6
7	10,00	2,50	0,00	0,00	0,02	7,7
8	10,00	2,50	0,00	0,10	0,00	11,6

Tabela 21 – Ensaios realizados para a selecção dos factores de controlo e dos níveis para obtenção da cor 11B. As colunas correspondem aos corantes D, G, H, C e A e aos valores de ΔE obtidos para os oito ensaios efectuados.

	<i>D</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>ΔE</i>
9	7,00	0,30	0,00	0,00	0,00	10,1
10	7,00	0,30	0,00	0,80	0,02	11,4
11	7,00	0,80	0,80	0,00	0,00	5,6
12	7,00	0,80	0,80	0,80	0,02	13,1
13	10,00	0,30	0,80	0,00	0,02	4,6
14	10,00	0,30	0,80	0,80	0,00	2,1
15	10,00	0,80	0,00	0,00	0,02	4,7
16	10,00	0,80	0,00	0,80	0,00	3,2

Depois de analisados os resultados dos ensaios efectuados foram seleccionados os factores de controlo e níveis que se apresentam na tabela 22 prosseguindo-se com a realização dos ensaios de acordo com uma matriz do tipo L_8 , tal como apresentado na tabela 23. Foi realizada a análise e tratamento dos resultados obtidos, conforme o descrito no planeamento da experiência. Os valores de ΔE obtidos também constam da tabela 23.

Tabela 22 – Factores de controlo – corantes – e níveis – quantidades de corante em grama para 100 g de vidro opaco, para a obtenção da cor 11B.

<i>Corantes</i>	<i>Nível 1</i>	<i>Nível 2</i>
	(g)	(g)
<i>D</i>	7,0	10,0
<i>G</i>	0,2	0,3
<i>H</i>	0,0	0,7
<i>C</i>	0,5	0,7

Tabela 23 – Ensaios realizados para obtenção da cor 11B, valores de ΔE obtidos e da razão S/N calculados. As colunas correspondem aos corantes D, G, H e C, às interacções DXG, DXH e GXH aos valores de ΔE obtidos e de S/N calculados para os oito ensaios efectuados.

	<i>D</i>	<i>G</i>	<i>DXG</i>	<i>H</i>	<i>DXH</i>	<i>GXH</i>	<i>C</i>	<i>ΔE</i>	<i>S/N</i>
17	1	1	1	1	1	1	1	4,8	-13,6
18	1	1	1	2	2	2	2	4,7	-13,4
19	1	2	2	1	1	2	2	5,2	-14,3
20	1	2	2	2	2	1	1	6,4	-16,1
21	2	1	2	1	2	1	2	12,6	-22,0
22	2	1	2	2	1	2	1	10,2	-20,1
23	2	2	1	1	2	2	1	4,6	-13,3
24	2	2	1	2	1	1	2	1,0	0,0

O ensaio em que se obteve melhores resultados, ou seja, um menor valor de ΔE , foi o ensaio 23, cuja combinação de níveis é $D_2G_2H_2C_2$. De acordo com a análise das médias dos valores de S/N calculadas para cada nível, apresentadas na tabela 24, o corante mais influente é o vermelho (G), mas o factor de maior influencia é a interacção DXG. Tendo em conta a análise das médias dos valores de S/N a melhor combinação, por selecção do nível cuja média seja maior, é $D_1G_1H_2C_2$. Como os melhores resultados, por análise da tabela 23, são para i e j igual a dois, a melhor combinação é $D_2G_2H_2C_2$.

Tabela 24 – Ordenação das médias dos valores de S/N calculadas com base nos valores da tabela 23.

Corantes	D	G	DXG	H	DXH	GXH	C
Média para nível 1	-14,38	-17,31	-10,08	-15,80	-12,03	-12,93	-15,79
Média para nível 2	-13,86	-10,92	-18,16	-12,43	-16,21	-15,30	-12,44
Diferença entre as médias	0,52	6,39	8,08	3,37	4,18	2,36	3,35
Classificação	7	2	1	4	3	6	5

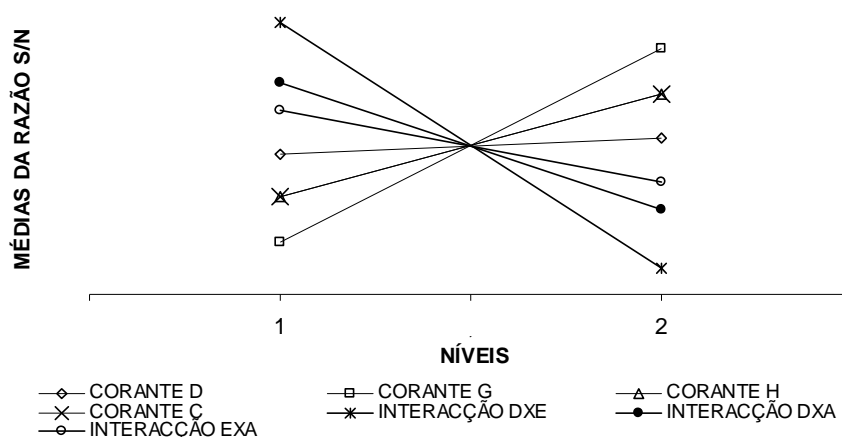


Figura 12 – Gráfico representativo da influência dos factores na razão sinal/ru calculada tendo em conta os valores de ΔE obtidos nos ensaios efectuados para obtenção da cor 11B.

O valor de F tabelado para este caso é 161,44. Para o cálculo da variância do erro teve-se em conta a variância menor, ou seja, a do corante D [26]. Analisando os resultados obtidos após a ANOVA, apresentados na tabela 25, verificou-se que apenas a interação DXG tem um F superior ao F tabelado; no entanto, o corante G tem uma contribuição superior a 26% e os corantes H e C têm uma contribuição superior a 7% cada um. Analisando a tabela 23 verifica-se que a combinação $D_2G_2H_1C_1$, referente ao ensaio 23, tem um ΔE de 4,6, muito elevado comparativamente ao ensaio 24 cuja combinação é $D_2G_2H_2C_2$, pelo que se pode afirmar que as contribuições dos corantes H e C, embora mais baixas que a dos restantes corantes, são significativas para a obtenção da cor em questão.

Tabela 25 – Resultados da ANOVA com base nos resultados de S/N apresentados na tabela 24 referentes à cor 11B.

<i>Origem da variação</i>	<i>G. L.</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P (%)</i>
<i>(Corante D)</i>	<i>(1)</i>	<i>(0,54)</i>	<i>(0,54)</i>		
<i>Corante G</i>	<i>1</i>	<i>81,58</i>	<i>81,58</i>	<i>151,46</i>	<i>26,68</i>
<i>Interacção DXG</i>	<i>1</i>	<i>130,42</i>	<i>130,42</i>	<i>242,12</i>	<i>42,76</i>
<i>Corante H</i>	<i>1</i>	<i>22,68</i>	<i>22,68</i>	<i>42,10</i>	<i>7,29</i>
<i>Interacção DXH</i>	<i>1</i>	<i>34,91</i>	<i>34,91</i>	<i>64,81</i>	<i>11,32</i>
<i>Interacção GXH</i>	<i>1</i>	<i>11,12</i>	<i>11,12</i>	<i>20,65</i>	<i>3,49</i>
<i>Corante C</i>	<i>1</i>	<i>22,47</i>	<i>22,47</i>	<i>41,71</i>	<i>7,22</i>
<i>Erro+interacção GXH</i>	<i>1</i>	<i>0,53</i>	<i>0,53</i>		<i>1,24</i>
<i>Total</i>	<i>7</i>	<i>303,72</i>			<i>100</i>

4.4 Cor 18B

Para a obtenção da cor castanha, 18B, foram seleccionados três corantes (amarelo, coral e preto), considerando uma cor parecida (menos intensa) fornecida para um outro cliente e dois níveis correspondentes às quantidades de corante utilizados. Os valores estão apresentados na tabela 26 e são as quantidades necessárias para corar uma mistura de 25 g (seco) de vidro opaco com 75 g (seco) de vidro transparente. Como só foram seleccionados três corantes, a matriz utilizada foi do tipo L₄. A respectiva matriz e os resultados de ΔE e S/N obtidos apresentam-se na tabela 27.

Tabela 26 – Factores de controlo – corantes – e níveis – quantidades de corante em grama para 25 g de vidro opaco e 75 g de vidro transparente, para a obtenção da cor 18B.

<i>Corantes</i>	<i>Nível 1</i> (g)	<i>Nível 2</i> (g)
<i>D</i>	3,50	5,00
<i>B</i>	0,80	1,50
<i>A</i>	0,05	0,10

Tabela 27 – Ensaio realizados para obtenção da cor 18B, valores de ΔE obtidos e da razão S/N calculados. As colunas correspondem aos corantes D, B e A e aos valores de ΔE obtidos e de S/N calculados para os quatro ensaios efectuados.

	<i>D</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>ΔE</i>	<i>S/N</i>
<i>1</i>	1	1	1	3,2	-10,1
<i>2</i>	1	2	2	7,1	-17,0
<i>3</i>	2	1	2	6,9	-16,8
<i>4</i>	2	2	1	2,1	-6,4

Para melhorar os resultados optou-se por reduzir a diferença entre os níveis dos três corantes e procedeu-se aos ensaios segundo uma nova matriz. Os corantes e níveis após reajuste e os resultados obtidos apresentam-se nas tabelas 28 e 29.

Tabela 28 – Factores de controlo – corantes – e níveis – quantidades de corante em grama para 25 g de vidro opaco e 75 g de vidro transparente, para a obtenção da cor 18B.

<i>Corantes</i>	<i>Nível</i> (g)	<i>Nível 2</i> (g)
<i>D</i>	4,00	5,50
<i>B</i>	0,80	1,10
<i>A</i>	0,02	0,04

Tabela 29 – Ensaios realizados, após reajuste, para obtenção da cor 18B, valores de ΔE obtidos e da razão S/N calculados. As colunas correspondem aos corantes D, B e A e aos valores de ΔE obtidos e de S/N calculados para os quatro ensaios efectuados.

	<i>D</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	ΔE	<i>S/N</i>
5	1	1	1	6,1	-15,7
6	1	2	2	1,5	-3,5
7	2	1	2	5,7	-15,1
8	2	2	1	7,2	-17,1

O ensaio em que se obteve o menor valor de ΔE é o 6, correspondendo à combinação D₁B₂A₂. Também é esta a melhor combinação segundo os valores das médias dos valores de ΔE obtidos para cada nível. Como se pode verificar por análise da tabela 30 e da figura 13 o corante preto (A) é aquele cuja variação tem maior influência no resultado, tal como seria de esperar, pois o valor de ΔE depende não só das coordenadas de cromaticidade a e b, mas também da coordenada branco – preto, L; assim, adicionar uma pequena quantidade do corante preto pode escurecer demasiado a cor influenciando o valor de ΔE . Pelo contrário, o corante coral (B) é aquele cuja variação menos influência o resultado, embora, tendo em conta que as diferenças entre as médias obtidas para os corantes B e D é aproximada (6,52 e 5,08 respectivamente), a sua influência seja próxima do corante D (amarelo).

Tabela 30 – Ordenação das médias dos valores de ΔE calculadas com base nos valores da tabela 29 referentes à cor 18B.

<i>Corantes</i>	<i>D</i>	<i>B</i>	<i>A</i>
<i>Média para nível 1</i>	-9,61	-15,41	-16,43
<i>Média para nível 2</i>	-16,13	-10,33	-9,32
<i>Diferença entre as médias</i>	6,52	5,08	7,11
<i>Classificação</i>	2	3	1

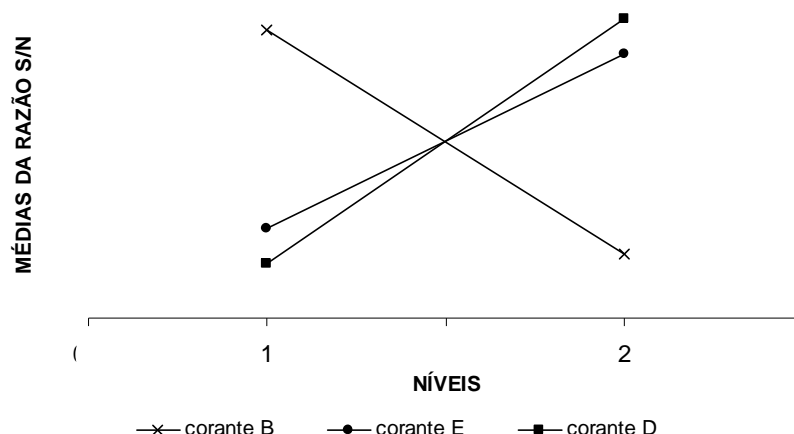


Figura 13 – Gráfico representativo da influência dos factores na razão sinal/ruído calculada tendo em conta os valores de ΔE obtidos nos ensaios efectuados para obtenção da cor 18B de acordo com uma matriz ortogonal do tipo L_4 .

Para verificar se a influência de cada factor tem um efeito significativo no resultado final, realizou-se a análise de variância obtendo-se os resultados apresentados na tabela 31. O valor de F tabelado para um nível de confiança de 95%, tendo em conta os graus de liberdade da variância dos factores e do erro é 161,44. Por análise da tabela verifica-se que nenhum valor de F calculado é maior do que o valor de F tabelado; no entanto, a contribuição do erro combinada com a contribuição do corante B é elevada. Para despistar a ocorrência de interações que possam ter afectado esse valor, optou-se por utilizar uma matriz do tipo L_8 .

Tabela 31 – Resultados da ANOVA com base nos resultados de sinal/ruído apresentados na tabela 29 referentes à cor 18B.

<i>Origem da variação</i>	<i>G. L.</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P (%)</i>
Corante D	1	42,48	42,48	1,65	14,06
(Corante B)	(1)	(25,78)	(25,78)		
Corante A	1	50,51	50,51	1,96	20,82
Erro + corante B	1	25,78	25,78		65,12
Total	3	118,78			100

Tendo em conta os níveis e corantes apresentados na tabela 29, realizaram-se os ensaios descritos na tabela 32. A última coluna não foi utilizada, pois não se adequava ao estudo de nenhuma interacção, já que esta estuda a interacção entre as colunas 5 e 2 e as colunas 4 e 3 e algumas destas estão ocupadas com interacções.

Tabela 32 – Ensaios realizados para obtenção da cor 18B, valores de ΔE obtidos e de S/N calculados. As colunas correspondem aos corantes D, B e A, às interacções DXB, DXA e BXA e aos valores de ΔE obtidos e S/N calculados para os oito ensaios efectuados. A última coluna não foi utilizada.

	<i>D</i>	<i>B</i>	<i>DXB</i>	<i>A</i>	<i>DXA</i>	<i>BXA</i>		ΔE	S/N
9	1	1	1	1	1	1	1	6,1	-15,7
10	1	1	1	2	2	2	2	3,8	-11,6
11	1	2	2	1	1	2	2	5,7	-15,1
12	1	2	2	2	2	1	1	1,5	-3,5
13	2	1	2	1	2	1	2	8,6	-18,7
14	2	1	2	2	1	2	1	5,7	-15,1
15	2	2	1	1	2	2	1	7,2	-17,2
16	2	2	1	2	1	1	2	3,6	-11,1

O ensaio em que se obteve menor valor de ΔE é o 12, correspondendo, claro está, à combinação $D_1B_2A_2$. Como se pode verificar pela análise da tabela 33, também é esta a melhor combinação segundo os valores das médias dos valores de ΔE obtidos para cada nível. O corante preto (A) é aquele cuja variação tem maior influência no resultado e, pelo contrário, as interacções do corante amarelo (D) com o coral (B) e com o preto (A) representam os factores cuja variação menos influencia a cor.

Tabela 33 – Ordenação das médias dos valores de S/N calculadas com base nos valores da tabela 32 referentes à cor 18B.

<i>Corantes</i>	<i>D</i>	<i>B</i>	<i>DXB</i>	<i>A</i>	<i>DXA</i>	<i>BXA</i>
<i>Média para nível 1</i>	-11,46	-15,28	-13,89	-16,67	-14,27	-12,26
<i>Média para nível 2</i>	-15,52	-11,73	-13,11	-10,34	-12,74	-14,74
<i>Diferença entre as médias</i>	4,03	3,55	0,78	6,32	1,53	2,48
<i>Classificação</i>	2	3	6	1	5	4

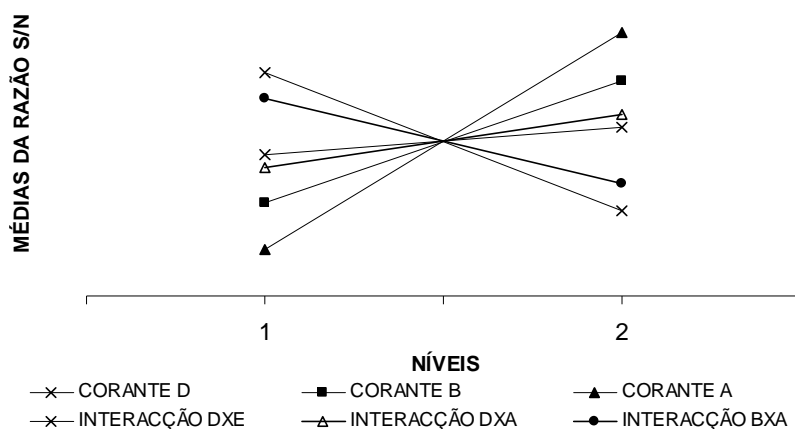


Figura 14 – Gráfico representativo da influência dos factores na razão sinal/ruído calculada tendo em conta os valores de ΔE obtidos nos ensaios efectuados para obtenção da cor 18B de acordo com uma matriz ortogonal do tipo L_8 .

Para verificar se a variação de cada corante tem um efeito significativo no resultado e qual a sua contribuição para a cor final, realizou-se a ANOVA obtendo-se os resultados apresentados na tabela 34. O valor de F tabelado para um nível de confiança de 95%, tendo em conta os graus de liberdade da variância dos factores e do erro que, neste caso, são 1 e 2 respectivamente, é de 18,51. A variância da interação DXB foi combinada com a do erro por ser muito inferior às variâncias das restantes. A contribuição de qualquer interação verificou-se muito inferior à contribuição dos corantes.

Tendo em conta o teste F apenas o corante A tem um efeito significativo na resposta; no entanto os corantes D e B têm contribuições de cerca de 19% e 14%, sendo estas contribuições consideráveis para a obtenção da cor pretendida. Por outro lado, a contribuição de quaisquer interacções é inferior à dos corantes.

Os ensaios efectuados através da matriz do tipo L₈ conduziram ao mesmo tipo de conclusões, no que diz respeito à contribuição de cada factor na resposta, que os ensaios efectuados, anteriormente, tendo em conta a matriz do tipo L₄; no entanto, a matriz de maior resolução permitiu verificar se a resposta tinha sido influenciada pelo efeito de interacções.

Tabela 34 – Resultados da ANOVA com base nos resultados de sinal/ruído apresentados na tabela 32 referentes à cor 18B.

<i>Origem da variação</i>	<i>G. L.</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P (%)</i>
Corante D	<i>1</i>	<i>32,56</i>	<i>32,56</i>	<i>14,82</i>	<i>19,07</i>
Corante B	<i>1</i>	<i>25,20</i>	<i>25,20</i>	<i>11,47</i>	<i>14,45</i>
(Interacção DXB)	<i>(1)</i>	<i>(1,22)</i>	<i>(1,22)</i>		
Corante A	<i>1</i>	<i>80,01</i>	<i>80,01</i>	<i>36,42</i>	<i>48,89</i>
Interacção DXA	<i>1</i>	<i>4,67</i>	<i>4,67</i>	<i>2,13</i>	<i>1,55</i>
Interacção BXA	<i>1</i>	<i>12,33</i>	<i>12,33</i>	<i>5,61</i>	<i>6,37</i>
Erro+interacção DXB	<i>1+1</i>	<i>4,39</i>	<i>2,19</i>		<i>9,66</i>
Total	<i>7</i>	<i>159,16</i>			<i>100</i>

4.5 Cor 17B

Para obtenção da cor cinza, 17B, foram escolhidos quatro corantes e respectivas quantidades em grama por 100 g (seco) de vidro opaco e realizaram-se oito ensaios que, após análise dos mesmos, permitiram a selecção dos factores de controlo e respectivos níveis. Um vidro de cor parecida (com um tom ligeiramente diferente),

fornecido ao mesmo cliente, é composto por uma base opaca corada com 2,5 % (p/p) do corante coral (B), 3,0 % (p/p) do corante cinza (E), 0,2 % (p/p) do corante amarelo (D) e 0,3 % (p/p) do corante preto (A). Por comparação da cor padrão com a cor de composição conhecida, optou-se por reduzir as quantidades de corante na composição. Como a cor pretendida era mais clara que a cor de composição conhecida, optou-se por verificar a utilidade do corante cinza na obtenção do tom em causa, assim como do corante amarelo no ajuste da cor.

Para a realização destes ensaios recorreu-se a uma matriz ortogonal do tipo L_8 , não tendo sido utilizadas as colunas que dizem respeito ao estudo das interações, visto não ser essa a intenção nesta etapa do trabalho, mas sim seleccionar os factores de controlo e níveis adequados. Os corantes, quantidades utilizadas e os respectivos resultados de ΔE apresentam-se na tabela 35.

Tabela 35 – Ensaios realizados para selecção dos factores de controlo e níveis para a obtenção da cor 17B. As colunas correspondem aos corantes B, E e D e aos valores de ΔE obtidos para os oito ensaios efectuados.

	<i>B</i>	<i>E</i>		<i>D</i>			<i>A</i>	<i>ΔE</i>
<i>1</i>	1,0	1,5	1	0,0	1	1	0,0	2,2
<i>2</i>	1,0	1,5	1	0,5	2	2	0,3	7,2
<i>3</i>	1,0	3,0	2	0,0	1	2	0,3	10,4
<i>4</i>	1,0	3,0	2	0,5	2	1	0,0	5,5
<i>5</i>	2,5	1,5	2	0,0	2	1	0,3	10,6
<i>6</i>	2,5	1,5	2	0,5	1	2	0,0	7,5
<i>7</i>	2,5	3,0	1	0,0	2	2	0,0	6,6
<i>8</i>	2,5	3,0	1	0,5	1	1	0,3	11,4

Após análise dos resultados foram seleccionados os factores de controlo, B, E e D e respectivos níveis que se apresentam na tabela 36 e realizaram-se os ensaios de acordo com uma matriz do tipo L_4 , tal como se apresenta na tabela 37.

Tabela 36 – Factores de controlo – corantes – e níveis – quantidades de corante em grama para 100 g de vidro opaco para a obtenção da cor 17B.

<i>Corantes</i>	<i>Nível 1 /g</i>	<i>Nível 2 /g</i>
<i>B</i>	<i>1,0</i>	<i>1,3</i>
<i>E</i>	<i>0,8</i>	<i>1,4</i>
<i>D</i>	<i>0,0</i>	<i>0,1</i>

Tendo em conta os resultados de ΔE apresentados na tabela 37, verifica-se que estes ainda são elevados indicando um afastamento em relação á cor pretendida. Deste modo, reajustaram-se os níveis e procedeu-se a novos ensaios conforme as tabelas 38 e 39.

Tabela 37 – Ensaios realizados para obtenção da cor 17B, valores de ΔE obtidos e da razão S/N calculados. As colunas correspondem aos corantes B, E e D e aos valores de ΔE obtidos e de S/N calculados para os quatro ensaios efectuados.

	<i>B</i>	<i>E</i>	<i>D</i>	<i>ΔE</i>	<i>S/N</i>
9	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>4,6</i>	<i>-13,3</i>
10	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>1,7</i>	<i>-4,6</i>
11	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>5,2</i>	<i>-14,3</i>
12	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2,5</i>	<i>-8,0</i>

Tabela 38 – Factores de controlo – corantes – e níveis – quantidades de corante em grama para 100 g de vidro opaco para a obtenção da cor 17B.

<i>Corantes</i>	<i>Nível 1 /g</i>	<i>Nível 2 /g</i>
<i>B</i>	<i>0,80</i>	<i>1,10</i>
<i>E</i>	<i>1,40</i>	<i>1,70</i>
<i>D</i>	<i>0,15</i>	<i>0,18</i>

Tabela 39 – Ensaios realizados, após reajuste, para obtenção da cor 17B, valores de ΔE obtidos e da razão S/N calculados. As colunas correspondem aos corantes B, E e D e aos valores de ΔE obtidos e de S/N calculados para os quatro ensaios efectuados.

	<i>B</i>	<i>E</i>	<i>D</i>	ΔE	<i>S/N</i>
13	1	1	1	1,3	-2,3
14	1	2	2	2,2	-6,8
15	2	1	2	2,1	-6,4
16	2	2	1	1,1	-0,8

O ensaio em que se obteve melhores resultados, ou seja o menor valor de ΔE , foi o 16, cuja combinação é B₂E₂D₁. Esta combinação é, também, a melhor, tendo em conta a tabela 40 e a figura 15 que dão indicação da diferença entre os valores médios de ΔE obtidos. A variação entre os níveis do corante amarelo (D) é a de maior significado sendo a de menor a do corante azul-turquesa (E).

Tabela 40 – Ordenação das médias dos valores de S/N calculadas com base nos valores da tabela 39 referentes à cor 17B.

<i>Corantes</i>	<i>B</i>	<i>E</i>	<i>D</i>
Média para nível 1	-4,56	-4,36	-1,55
Média para nível 2	-3,64	-3,84	-6,65
Diferença entre as médias	0,93	0,52	5,09
Classificação	2	3	1

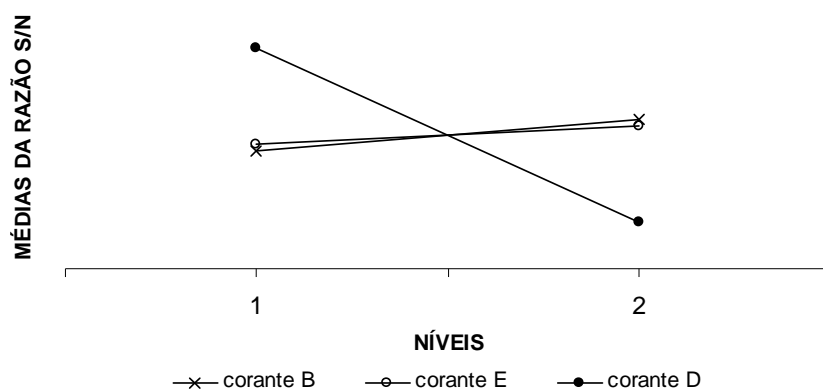


Figura 15 – Gráfico representativo da influência dos factores na diferença de cor na 17B.

Realizou-se a ANOVA aos resultados obtidos apresentando-se os resultados na tabela 41. A soma das variâncias dos factores é igual à variância total, não sendo possível determinar a variância do erro e, consequentemente, o valor de F, pois este é dado pelo quociente entre os valores do *Mean square (MS)* de cada factor e do erro. Deste modo, combinou-se o erro com o corante de menor variância, o corante E [26]. O valor de F tabelado para um nível de confiança de 95%, tendo em conta os graus de liberdade da variância dos factores e do erro, que é de 161,44. Por análise da tabela 41e tendo em conta o teste F, verifica-se que apenas o corante D varia entre os níveis de um modo significativo, sendo a contribuição deste bastante elevada (superior a 94%) em relação à dos restantes. Posto isto, foi-se verificar se a combinação $B_1E_1D_1$, cujos níveis dos corantes B e E contemplam menor quantidade de corante, também conduz à cor pretendida, pois esta tem a vantagem de implicar menos custos. A análise dos resultados obtidos confirma isso mesmo, pois o ΔE desse ensaio é 1,3; apesar do ensaio 13 estar mais afastada do pretendido do que o ensaio 16, pois tem um valor de ΔE superior, este é suficiente para que se obtenha a cor pretendida.

Tabela 41 – Resultados da ANOVA com base nos resultados de S/N apresentados na tabela 39 referentes à cor 17B.

<i>Origem da variação</i>	<i>G.L.</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P (%)</i>
Corante B	<i>1</i>	<i>0,86</i>	<i>0,86</i>	<i>3,14</i>	<i>2,17</i>
(Corante E)	<i>(1)</i>	<i>(0,27)</i>	<i>(0,27)</i>		
Corante D	<i>1</i>	<i>25,94</i>	<i>25,94</i>	<i>94,66</i>	<i>94,80</i>
Erro+corante E	<i>1</i>	<i>0,27</i>	<i>0,27</i>		<i>3,04</i>
Total	<i>3</i>	<i>27,07</i>			<i>100</i>

5. DISCUSSÃO

Para cada cor seleccionaram-se os corantes e os respectivos níveis com base em cores de composição conhecida semelhantes às pretendidas e procedeu-se de acordo com o desenho experimental. Os resultados foram obtidos recorrendo-se a um colorímetro e procedendo-se, depois, à análise estatística.

O planeamento da experiência, nomeadamente a selecção dos corantes e respectivos níveis, é a fase mais importante, da qual depende a concretização do objectivo da mesma [2, 3]. É, por isso, crucial que se conheça muito bem todo o processo de modo a definir convenientemente os factores envolvidos no processo, como por exemplo o ciclo de cozedura, os vidrados base a utilizar, a espessura de vidro a aplicar sobre o suporte cerâmico e seleccionar os corantes e as suas quantidades que devem ser adequados às condições em causa. Dentro da gama de corantes disponíveis existem vários semelhantes. No desenvolvimento de cores novas é necessário experimentar vários corantes de modo a obter uma combinação que conduza ao melhor resultado, ou seja, uma composição robusta que implique o menor custo possível. Deste modo, realizou-se, numa primeira etapa, uma série de ensaios que permitiram seleccionar os corantes necessários às composições em causa e os respectivos níveis. Estes ensaios foram realizados tendo em conta uma matriz ortogonal do tipo L_8 ; no entanto, a utilização de uma matriz com três níveis, devia, apesar do número mais elevado de ensaios a efectuar, permitir uma escolha mais eficaz dos níveis de cada factor. Com base no número de factores de controlo e de níveis seleccionados identificou-se a matriz ortogonal de menor resolução adequado, tendo sido as matrizes do tipo L_4 e L_8 , dependendo dos vidrados corados em causa, e procedeu-se à realização dos ensaios.

Depois de se analisar os resultados escolheu-se o melhor ensaio, ou seja, aquele que conduziu a um menor valor de ΔE , e procedeu-se ao tratamento estatístico dos resultados a fim de se prever quais os corantes com efeito significativo na cor. Segundo o método de Taguchi, aqueles corantes cujo efeito não é significativo devem ser reduzidos à quantidade correspondente ao nível mais baixo, pois desta forma reduz-se o custo do produto.

Realizaram-se os ensaios seleccionando matrizes do tipo L_8 para as cores 14B, 14C e 11B e do tipo L_4 para as restantes. Para a cor 18B optou-se, também, por utilizar ambas as matrizes (L_4 e L_8), pois a matriz do tipo L_4 não possibilita o estudo de interacções e o valor da contribuição do erro mais a contribuição do corante B foi superior a 33%. A utilização da matriz do tipo L_8 possibilitou o estudo de interacções; no entanto, estas revelaram-se pouco significativas, tendo sido suficientes os oito ensaios realizados com a aplicação das matrizes L_4 para a obtenção da melhor combinação. Sendo assim, foram realizados entre 16 a 24 ensaios para a obtenção dos vidrados corados pretendidos, divididos em séries de 8 ou de 4 ensaios (14B, 16 ensaios; 14C, 24 ensaios; 11B 24 ensaios; 18B, 8 ensaios utilizando matrizes L_4 e 16 utilizando matrizes L_8 ; 17B, 16 ensaios). Cada série de ensaios representa uma visita ao cliente para sujeitar as amostras à cozedura. As cores 14B, 18B e 11B foram, paralelamente, desenvolvidas, para as mesmas condições, do modo convencional. Deste modo, são realizadas quatro combinações aleatórias de corantes, analisados os resultados correspondentes, ensaiadas novas combinações tendo em conta esses resultados e assim sucessivamente até ser atingido o resultado pretendido. Utilizando este método foram necessários 26, 24 e 30 ensaios para a obtenção das cores 14B, 18B e 11B, respectivamente. Verifica-se, assim, que não só foram realizados mais ensaios do que aqueles efectuados pela aplicação das matrizes ortogonais, como foram necessárias mais visitas ao cliente. Atendendo a estes aspectos já pode dizer-se que as matrizes ortogonais são uma ferramenta vantajosa no que diz respeito ao desenvolvimento de novos vidrados corados, pois possibilitam a redução de custos. A redução de custos também se deve verificar a longo prazo, pois sendo as composições obtidas por este método mais robustas, estarão menos vulneráveis a variações nos factores de ruído que poderão ocorrer ao longo do tempo. Deste modo, a necessidade de correcções na composição das cores, actualmente frequente, tende a ser reduzida.

No caso das cores 14B, 18B e 17B as interacções foram desprezáveis; nas cores 14C e 11B, pelo contrário, as interacções entre determinados corantes contribuíram significativamente para o resultado final. Na composição da cor 14C constam os corantes A, B, D e E, sendo as contribuições de A, tal como a de B, superiores a 27% e as de D e E, analisando corante a corante, muito baixas, pois estão afectadas pela sua interacção que contribui com mais de 14% na composição. No caso da cor 11B, o

corante G é aquele cuja variação mais contribui para a cor final, tanto individualmente (31,04%) como interagindo com o corante D (50,71%).

Em qualquer dos casos estudados obteve-se a cor pretendida tendo sido a contribuição do erro baixa, o que significa que os resultados foram pouco afectados pelo ruído; no entanto, o ruído provocado por erros ocorridos durante a pesagem pelo técnico ou associados ao erro da balança não foram contabilizados, pois não se efectuaram repetições de ensaios que permitissem o cálculo da média e desvio padrão dos mesmos. Ter vários valores de ΔE possibilitava, também, o cálculo da razão sinal/ruído, valor indicador do desvio entre o padrão e os resultados obtidos.

Após o desenho dos parâmetros do qual resulta a combinação óptima, dever-se-ia passar ao desenho de tolerância. Nesta fase os níveis de cada factor são ajustados a um intervalo para o qual se mantém a robustez do produto, de modo a que a qualidade do produto seja mantida e os custos sejam minimizados. Poder-se-ia utilizar uma matriz ortogonal com três níveis e reduzir a diferença entre os mesmos. Conhecendo o intervalo de qualidade de cada composição seria possível calcular os custos associados aos seus limites inferior e superior através da função de perda.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As matrizes ortogonais revelaram-se uma ferramenta útil, pois permitiram um estudo sistematizado dos resultados obtendo-se as cores pretendidas com um número reduzido de ensaios comparativamente ao método tradicional de tentativa-erro.

Com o método de Taguchi, nomeadamente por aplicação das matrizes ortogonais, consegue-se uma diminuição do número de ensaios a realizar e, consequentemente, das idas aos clientes, permitindo economizar tempo e, com isso, custos. Além disso, a obtenção de composições robustas deverá contribuir para a diminuição da necessidade de correcções (*on-line*) reflectindo-se, também, na diminuição dos custos associados a cada vidro corado.

Deviam-se ter efectuado repetições dos ensaios que permitissem o cálculo da média e desvio padrão dos mesmos, para se poder concluir sobre a sua precisão e de que modo o ruído, por exemplo devido a erros possivelmente cometidos durante a execução dos ensaios, possam ter afectado o resultado.

Numa fase preliminar, na qual foram efectuados ensaios que conduziram à selecção dos factores de controlo e dos níveis, recorreu-se a uma matriz ortogonal do tipo L_8 , mas, num próximo trabalho sugeria a utilização de uma matriz com três níveis, pois apesar do número mais elevado de ensaios a efectuar, talvez permitisse uma escolha mais adequada dos níveis de cada factor.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Fonseca, A. T. *Tecnologia do Processamento Cerâmico*. Lisboa, Portugal: Universidade Aberta (2000).
- 2 Ross, P. J. *Taguchi Techniques for Quality Engineering* (2^a ed.). McGraw-Hill (1996).
- 3 Garcia-Diaz, A., Philips, D. *Principles of Experimental Design and Analysis* (1.^a ed.). Londres, Portugal: Chapman & Hall (1995).
- 4 Taguchi, G. *Introduction to Quality Engineering*. Japão: Asian Productivity Organization (1989).
- 5 www.minitab.com
- 6 Volz, Hans G. *Industrial Color Testing, Fundamentals and Techniques*. VCH (1995).
- 7 Breyfogle III, Forrest W. *Implementing Six Sigma* (2^a ed.). John Willey & Sons, inc (2003).
- 8 Cabral, José A. S, Guimarães, Rui C. *Estatística*. Portugal: Mc Graw Hill (1997).
- 9 Rutherford, A. *Introducing ANOVA and ANCOVA: a GLM approach*. Sage (2001).
- 10 Ojeda, M. M., Hardeo, S. *Analysis of Variance for Random Models*. Volume II. Boston, EUA: Birkauser Boston (2005).
- 11 S. Somiya, N. Clausser, K. Uchino, K. Koumoto. *Handbook Of advanced ceramics*. Volume I: Materials Science. Elsevier, academic press (2003).

- 12 Melchiades, F., Boschi, A. O. (1999). *Cores e tonalidades em revestimentos cerâmicos*. Cerâmica Industrial. 4 (1999) 1-16 Janeiro/Dezembro.
- 13 <http://www.color-tec.com/color/color.htm>.
- 14 <http://pt.wikipedia.org/wiki/cor>
- 15 *Nuevos Productos y Teconologías de Esmaltes y Pigmentos Cerámicos*. Castellon, Espanha: Faenza Editrice Ibérica y Sociedade Española de Cerámica y Vidrio (1992).
- 16 Chang, R. (1994). *Química* (5.^a ed.). Portugal: Mc Graw Hill.
- 17 Heslop, R. B., Jones, H. *Química Inorgânica*. (2.^a ed.). Fundação Calouste Gulbenkian.
- 18 Bondioli, F., Manfredini, T., Novaes de Oliveira, A. P. (1998). *Pigmentos inorgânicos: projecto, produção e aplicação industrial*. Cerâmica Industrial. 3 (1998) 4-6 Julho/Dezembro.
- 19 Zasso, C. F., (1997). *A Influência da Granulometria de Corantes e Esmaltes no Desenvolvimento das Cores*. Cerâmica Industrial. 2 (1997) 41-49.
- 20 www.adobe.com/jp/support/techguides/color/colormodels/cielab/html
- 21 <http://www6.ufrgs.br/encart/PDASR/imagens5.JPG>
- 22 *Tecnología Cerámica Aplicada*. Volume II. Castellon, Espanha: SACMI Ibérica, S.A. (2004).
- 23 Patnaik A., Satapathy A., Mahapatra S.S., Dash R. R. (2008). *Tribo-performance of polyester hybrid composite: damage assessment and parameter optimization using Taguchi design*. Materials and Design 30 (2009) 57-67.

- 24 Lira, C., Alarcon, O. E. (2004). *Seleção de esmaltes cerâmicos utilizando um delineamento experimental segundo Taguchi*. Cerâmica. 50 (2004) 308-317.

- 25 Taguchi, G. (1988) *System of Experimental Design Taguchi*. Volume I. EUA: Don Clausing, Technical Editor for the English Edition.

- 26 Roy, R., (1990). *A primer on the Taguchi method*. SME – Society of manufacturing engineers.

- 27 Chen, D., Huang, J. (2007). *Design of brass alloy drawing process using Taguchi method*. Materials Science & Engineering A, 464 (2007) 135-140.

- 28 Chung, S.L., Wang C. M., Wu H. (2006). *Optimization of experimental conditions based on Taguchi robust design for the preparation of nano-sized TiO₂ particles by solution combustion method*. J. Porous Mater. (2006) 13: 307-314.

- 29 Sahoo, A. K., Tiwari, M. K., Milehamc, A. R. (2007). *Six Sigma based approach to optimize radial forging operation variables*. Journal of Materials Processing Technology 202 (2008) 125–136.

ANEXOS

ANEXO I

TABELA F

Neste anexo apresenta-se a tabela F para intervalos de confiança de 90%, 95% e 99%, onde v_1 representa os graus de liberdade da variância entre amostras (BS) e v_2 os graus de liberdade da variância dentro de amostras (WS) [7].

	v_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
v_2	A												
1	0.10	39.86	49.50	53.59	55.83	57.24	58.20	58.91	59.44	59.86	60.20	60.47	60.71
1	0.05	161.44	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	242.98	243.91
1	0.01	4052	4999	5404	5624	5764	5859	5928	5981	6022	6056	6083	6107
2	0.10	8.53	9.00	9.16	9.24	9.29	9.33	9.35	9.37	9.38	9.39	9.40	9.41
2	0.05	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.39	19.40	19.41	19.41
2	0.01	98.50	99.00	99.16	99.25	99.30	99.33	99.36	99.38	99.39	99.40	99.41	99.42
3	0.10	5.54	5.46	5.39	5.34	5.31	5.29	5.27	5.25	5.24	5.23	5.22	5.22
3	0.05	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.75
3	0.01	34.12	30.82	29.46	28.71	28.24	27.91	27.67	27.49	27.35	27.23	27.13	27.05
4	0.10	4.55	4.33	4.19	4.11	4.05	4.01	3.98	3.96	3.94	3.92	3.91	3.90
4	0.05	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91
4	0.01	21.20	18.00	16.69	15.98	15.52	15.21	14.98	14.80	14.66	14.55	14.45	14.37
5	0.10	4.06	3.78	3.62	3.52	3.45	3.41	3.37	3.34	3.32	3.30	3.28	3.27
5	0.05	6.61	5.79	5.409	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.70	4.68
5	0.01	16.258	13.27	12.06	11.39	10.97	10.67	10.46	10.29	10.16	10.05	9.96	9.89

